

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

**Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології**

«На правах рукопису»
УДК 54.057+546.824-31+546.814-31

«До захисту допущено»
В. о. завідувача кафедри
_____ Толстопалова Н. М.
« ____ » _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

на тему: «Змішані оксиди титану та стануму та їх властивості»

Виконала:

студентка VI курсу, групи ХН-61м
Кутузова Анастасія Сергіївна _____

Керівник:

Доцент, к.х.н., доцент,
Донцова Т. А. _____

Рецензент:

Ст. наук. співробітник Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.
Перекося А. О. _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.
Студентка _____

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Хіміко-технологічний факультет

**Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри

_____ Толстопалова Н. М.

« ____ » _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Кутузовій Анастасії Сергіївні

1. Тема дисертації «Змішані оксиди титану та стануму та їх властивості», науковий керівник дисертації Донцова Тетяна Анатоліївна, доцент, к.х.н., доцент, затверджені наказом по університету від 23 квітня 2018 р. № 1208-С
2. Термін подання студентом дисертації 9 травня 2018 року
3. Об'єкт дослідження індивідуальні та змішані оксиди титану (IV) і стануму (IV).
4. Предмет дослідження синтез і властивості фотокаталізаторів на основі оксидів титану (IV) і стануму (IV).
5. Перелік завдань, які потрібно розробити вивчити способи посилення фотокаталітичної активності титану (IV) оксиду; провести критичний аналіз методів синтезу індивідуальних та змішаних оксидів титану (IV) та стануму (IV); напрацювати зразки нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідролітичним та гідротермальним методами; провести характеристизацію та дослідження сорбційно-фотокаталітичних властивостей одержаних зразків нанокompозитів та порівняти їхню ефективність з комерційними аналогами.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту, висновки.
7. Орієнтовний перелік публікацій 1 патент, 3 статті та 12 тез доповідей.

8. Дата видачі завдання 10 вересня 2017 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний пошук та критичний аналіз літературних джерел	Лютий 2018 р.	
2	Синтез нанокompозитів на основі оксидів титану (IV) і стануму (IV) обраним методом синтезу	Лютий-березень 2018 р.	
3	Характеризація одержаних нанокompозитів	Березень-квітень 2018 р.	
4	Дослідження сорбційно-фотокаталітичних властивостей синтезованих нанокompозитів	Квітень 2018 р.	
5	Аналіз одержаних результатів, висновки	Квітень-травень 2018 р.	
6	Підготовка пояснювальної записки	Квітень-травень 2018 р.	

Студент

Кутузова А. С.

Науковий керівник дисертації

Донцова Т. А.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 168 стор.; 62 рис.; 33 табл.; 1 додаток; 54 посилання.

Об'єкт дослідження – індивідуальні та змішані оксиди титану (IV) і стануму (IV).

Предмет дослідження – синтез і властивості фотокаталізаторів на основі оксидів титану (IV) і стануму (IV).

Мета роботи полягає у виявленні взаємозв'язку між умовами синтезу фотокаталізаторів на основі оксидів титану (IV) і стануму (IV) та їхніми фізико-хімічними і каталітичними властивостями.

Методи дослідження – фізико-хімічні, що включають рентгенофлюоресцентний аналіз, дифракційні методи аналізу, електронну мікроскопію, інфрачервону мікроскопію, визначення рН точки нульового заряду, визначення ширини забороненої зони та дослідження структурно-адсорбційних характеристик методом адсорбції-десорбції азоту; експериментальні, що включають дослідження сорбційної та фотокаталітичної активності фотокаталізаторів, синтезованих в різних умовах.

Розроблено новітні гетерогенні фотокаталізатори на основі оксидів титану (IV) і стануму (IV). Досліджено вплив методу синтезу та його умов, складу і розміру частинок нанокompatитів, їхньої морфології поверхні на сорбційно-фотокаталітичні властивості одержуваних фотокаталізаторів.

Вперше запропоновано використання стануму (IV) ізопропоксиду разом із титану (IV) ізопропоксидом в якості прекурсорів для одержання нанокompatитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду.

На підставі проведеної роботи одержано патент на корисну модель № 107865 «Спосіб синтезу наноструктурного титану (IV) оксиду».

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – пошук оптимальних умов та методу синтезу гетерогенних фотокаталізаторів на основі оксидів титану (IV) і стануму (IV).

ГЕТЕРОГЕННИЙ ФОТОКАТАЛІЗ, НАНОЧАСТИНКИ, ТИТАНУ (IV) ОКСИД, СТАНУМУ (IV) ОКСИД, АНАТАЗ, РУТИЛ, НАНОКОМПОЗИТ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН, ГІДРОЛІТИЧНИЙ СИНТЕЗ, ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ, МЕТИЛЕНОВИЙ БЛАКИТНИЙ

ABSTRACT

Explanatory note: 168 p.; 62 figures; 33 tables; 1 application; 54 references.

A research object is individual and mixed titanium (IV) and tin (IV) oxides.

A research subject is synthesis and properties of titanium (IV) oxide and tin (IV) oxide based photocatalysts.

The purpose of the work is to discover the interrelationship between the synthesis conditions of titanium (IV) oxide and tin (IV) oxide based photocatalysts and their physical, chemical and catalytic properties.

The investigation goes by means of physical and chemical analysis. It comprises X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction analysis, electron microscopy, infrared spectroscopy, determination of isoelectric point, determination of band gap energy and investigation of structural and adsorption properties via method of nitrogen adsorption-desorption. Experiments comprise investigation of sorption properties and photocatalytic activity of the photocatalysts that were obtained in different conditions.

New titanium (IV) oxide and tin (IV) oxide based heterogeneous photocatalysts have been developed. The influence of synthesis method and its conditions, nanocomposites composition and particle size and their morphology on sorption and photocatalytic properties of obtained photocatalysts has been investigated.

Employment of tin (IV) isopropoxide together with titanium (IV) isopropoxide as precursors for synthesis of titanium (IV) oxide and tin (IV) oxide nanocomposites has been proposed for the first time.

A patent for useful model UA 107865 "Synthesis method of nanostructured titanium (IV) oxide" based on the work herein has been obtained.

In regards to furtherance of the research it is suggested that optimum conditions and synthesis method of titanium (IV) oxide and tin (IV) oxide based heterogeneous photocatalysts should be investigated.

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS, NANOPARTICLES, TITANIUM (IV) OXIDE, TIN (IV) OXIDE, ANATASE, RUTILE, NANOCOMPOSITE, SOLID SOLUTION, HYDROLYSIS SYNTHESIS, HYDROTHERMAL SYNTHESIS, METHYLENE BLUE

ЗМІСТ

Стор.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І	
ТЕРМІНІВ	19
ВСТУП	20
1 СУЧАСНИЙ СТАН ОДЕРЖАННЯ ЕФЕКТИВНОГО	
ФОТОКАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ TiO_2	21
1.1 Титану (IV) оксид у фотокаталітичних застосуваннях	21
1.2 Методи посилення фотокаталітичної активності титану (IV) оксиду .	26
1.3 Методи синтезу наноструктурних порошків та наноструктур оксидів	
титану та стануму	29
1.3.1 Золь-гель метод	29
1.3.2 Метод гідротермального синтезу	40
1.3.3 Метод хімічного осадження	53
1.3.4 Електроспінінг (метод електричного формування хімічних	
волокон)	55
1.3.5 Метод синтезу в багатоатомних спиртах	58
1.3.6 Метод механічного змішування	59
1.3.7 Полумієвий синтез	60
1.3.8 Комбіновані методи	63
1.3.9 Екологічні методи синтезу	67
2 МАТЕРІАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ, МЕТОДИ	
ДОСЛІДЖЕННЯ	70
2.1 Матеріали	70

2.1.1 Вихідні реагенти	70
2.1.2 Допоміжні матеріали	73
2.1.3 Продукти синтезу.....	77
2.2 Експериментальні методики синтезу.....	78
2.2.1 Підготовка до синтезу. Абсолютування спирту	78
2.2.2 Синтез нанокompозитів TiO_2 гідролітичним методом	80
2.2.3 Синтез нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідролітичним методом	81
2.2.4 Синтез нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідротермальним методом.....	82
2.3 Фізико-хімічні методи дослідження	83
2.3.1 Рентгенофлюоресцентний аналіз	83
2.3.2 Рентгенофазовий аналіз.....	84
2.3.3 Мікроскопічні дослідження	84
2.3.4 Інфрачервона спектроскопія.....	85
2.3.5 Метод адсорбції-десорбції азоту	86
2.3.6 Визначення рН точки нульового заряду	86
2.3.7 Визначення ширини забороненої зони	87
2.4 Експериментальні методи дослідження	88
2.4.1 Установка періодичного типу.....	88
2.4.2 Установка проточного типу	89
2.4.3 Дослідження сорбційних властивостей	90
2.4.4 Дослідження фотокаталітичних властивостей.....	91
3 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ ГІДРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ.....	93
3.1 Характеризація та властивості нанокompозитів TiO_2 , отриманих гідролітичним методом	93

3.1.1 Результати рентгенофазового аналізу.....	93
3.1.2 Результати просвічуючої електронної мікроскопії	95
3.1.3 Результати інфрачервоної спектроскопії.....	96
3.1.4 Визначення точки нульового заряду.....	97
3.1.5 Сорбційні та фотокаталітичні властивості.....	98
3.2 Характеризація та властивості нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, отриманих гідролітичним методом	100
3.2.1 Результати рентгенофлюоресцентного аналізу	100
3.2.2 Результати рентгенофазового аналізу.....	101
3.2.3 Результати мікроскопічних досліджень	103
3.2.3.1 Результати скануючої електронної мікроскопії	103
3.2.3.2 Результати просвічуючої електронної мікроскопії	104
3.2.3.3 Механізм утворення частинок нанокompозитів.....	106
3.2.4 Результати інфрачервоної спектроскопії.....	107
3.2.5 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик	108
3.2.6 Сорбційні та фотокаталітичні властивості.....	110
4 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, ОТРИМАНИХ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ.....	113
4.1 Результати рентгенофлюоресцентного аналізу	113
4.2 Результати рентгенофазового аналізу.....	114
4.3 Результати скануючої електронної мікроскопії	115
4.4 Результати інфрачервоної спектроскопії.....	117
4.5 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик	118
4.6 Визначення ширини забороненої зони	120
4.7 Сорбційні та фотокаталітичні властивості.....	120

ВИСНОВКИ.....	124
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	125
ДОДАТОК КОПІЇ ПУБЛІКАЦІЙ.....	132

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ**

ПЕМ	просвічуюча електронна мікроскопія
РФА	рентгенофазовий аналіз
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
ТНЗ	точка нульового заряду
УЗ	ультразвуковий
УФ	ультрафіолетовий
ШЗЗ	ширина забороненої зони

ВСТУП

Значна увага при дослідженні каталітичних процесів приділяється використанню наноструктурних напівпровідників в якості фотокаталізаторів для видалення органічних та неорганічних забрудників з водних або газофазних систем в процесах екологічного каталізу, підготовки питної води тощо.

Фотокаталітичне окислення з використанням титану (IV) оксиду в якості фотокаталізатора останнім часом привертає до себе значну увагу завдяки економічній ефективності та можливості проведення процесу за умов навколишнього середовища, а також високій каталітичній стабільності TiO_2 . Проте, практичне застосування титану (IV) оксиду обмежене через його низьку ефективність, обумовлену надто швидкою рекомбінацією фотозбуджених електронів і дірок, що призводить до низького квантового виходу.

Одним з ефективних методів попередження рекомбінації фотогенерованих носіїв зарядів і, як наслідок, посилення фотокаталітичної активності титану (IV) оксиду є створення нанокомпозитів на його основі, наприклад, у поєднанні зі стануму (IV) оксидом.

В сучасній літературі описано чимало методів отримання нанокомпозитів титану (IV) та стануму (IV) оксидів, серед яких: гідротермальний синтез, золь-гель метод, метод хімічного осадження, електроспінінг, гідролітичний синтез, механічний синтез, полумєневий синтез тощо. Незважаючи на різноманіття методів отримання наноструктур, існує нагальна потреба у використанні саме такого методу синтезу, який не тільки гарантує одержання нанокомпозитів із заданими фізико-хімічними властивостями, але й є недорогим і простим у здійсненні.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ОДЕРЖАННЯ ЕФЕКТИВНОГО ФОТОКАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ TiO_2

1.1 Титану (IV) оксид у фотокаталітичних застосуваннях

Фотокаталітичні процеси широко застосовуються у промисловості для фотокаталітичного очищення води і повітря, перетворення сонячної енергії у хімічну та електричну, у процесах органічного синтезу тощо. Різноманітні комбінації гомогенного і гетерогенного фотокаталізу як прогресивні окиснювальні процеси (AOP – Advanced Oxidation Processes) ефективно використовуються в очищенні стічних вод та повітря від органічних поллютантів. В основі процесів лежить утворення сильного окисника – гідроксильного радикалу OH^\cdot , який здатний швидко та неселективно окиснювати величезну кількість органічних речовин аж до повної мінералізації [1].

Гетерогенний фотокаталіз, заснований на використанні нетоксичних напівпровідникових каталізаторів, є дуже привабливим процесом з точки зору його екологічності та економічної доцільності, адже органічні речовини окиснюються за низьких температур та навіть під дією видимого сонячного випромінювання [1].

На даний момент існує велика кількість напівпровідникових фотокаталізаторів, які прискорюють різноманітні реакції синтезу та розкладання під час опромінення світлом, серед яких найпоширенішими є такі оксиди металів, як ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , WO_3 , CdO , Nb_2O_5 , CeO_2 , причому найпопулярнішим є титану (IV) оксид TiO_2 завдяки його високій окиснювальній здатності, фото- та хімічній стабільності, низькій вартості, нетоксичності, відносно широкому розповсюдженні у природі тощо [1-5].

Титану (IV) оксид у природі існує у вигляді трьох поліморфних модифікацій: анатазу, рутилу і брукіту, будову яких наведено на рисунку 1.1 [6,7].

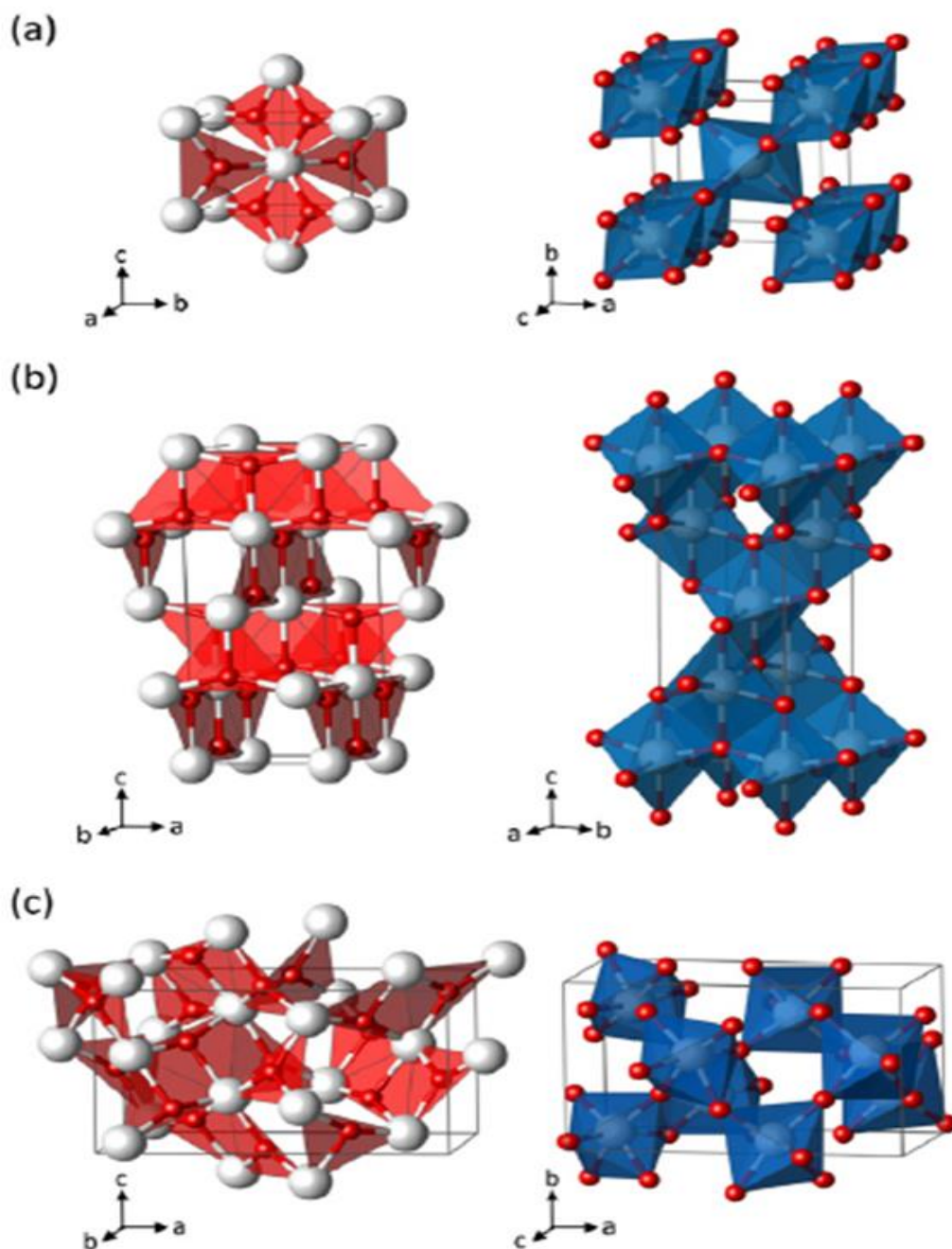


Рисунок 1.1 – Будова рутилу (а), анатазу (б) і брукіту (с) з площинних блоків Ti_3O (ліворуч) та з багатогранників TiO_6 (праворуч): Титан – білий; Оксиген – червоний [7].

В кожній модифікації структурною одиницею кристалічної решітки титану (IV) оксиду є спотворені октаедри TiO_6 , з'єднані між собою загальними вершинами або ребрами так, що кожен йон Ti^{4+} оточений шістьма йонами O^{2-} , а кожен йон O^{2-} оточений трьома йонами Ti^{4+} . Октаедри розташовані таким чином, що кожен йон Оксигену належить трьом октаедрам [8].

У рутилі октаедри TiO_6 з'єднуються по ребрах в площині (001) з двома сусідніми октаедрами та утворюють в кристалічній решітці протяжні стрічки [8].

В анатазі октаедри TiO_6 з'єднуються по ребрах, що лежать в площині (001) і (100). Кожен октаедр має чотири загальних ребра з сусідами, які утворюють зигзагоподібні ланцюжки [8].

У структурі брукіту кожен октаедр TiO_6 має по два загальних ребра з сусідами та також утворює зигзагоподібні ланцюжки [8].

В анатазі на один октаедр припадає 4 загальних ребра, у рутилі – 2 [9], отже елементарна комірка анатазу складається з чотирьох молекул TiO_2 , а рутилу лише з двох, що показано на рисунку 1.2.

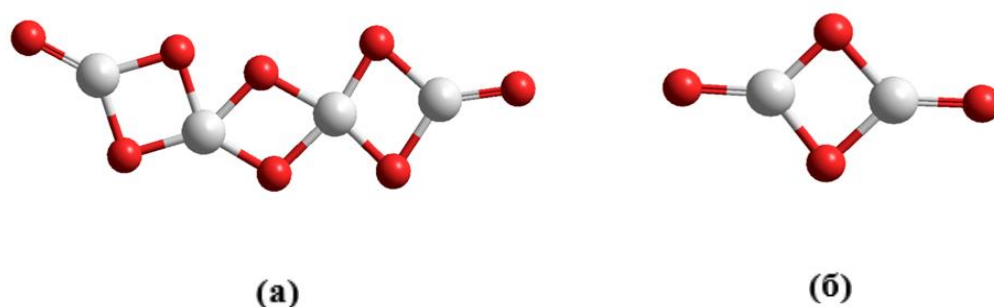


Рисунок 1.2 – Елементарна комірка рутилу (а) та анатазу (б) у вигляді структурної формули: Титан – білий; Оксиген – червоний.

Параметри та характеристики кристалічних решіток TiO_2 наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Параметри та характеристики кристалічних решіток TiO_2 [8-10]

Фаза	Просторова група	Параметри решітки, нм	Об'ємна густина, г/см^3	Ширина забороненої зони, еВ	Температурна стабільність, К
Тетрагональна (рутил)	P4/mnm	$a=0,4585$, $c=0,2953$	4,3	3,0	з 673-1273
Тетрагональна (анатаз)	I4/amd	$a=0,3784$, $c=0,9515$	3,9	3,2	до 673-1273
Ромбічна (брукіт)	Pbca	$a=0,9184$, $b=0,5447$, $c=0,5145$	4,1	3,3	до ~1000

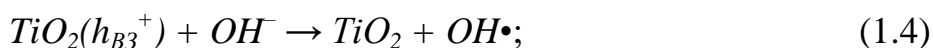
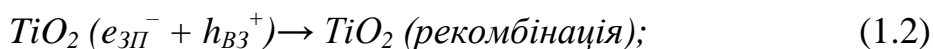
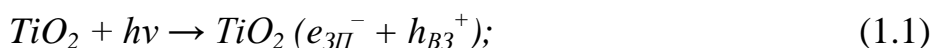
При нагріванні й анатаз, й брукіт необоротно перетворюються в рутил (температури переходу відповідно 673-1273 K і близько 1023 K) [8].

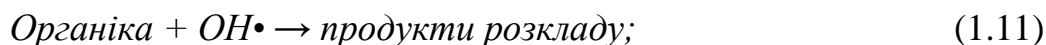
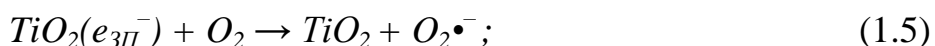
Сучасні дослідження доводять, що найкращими фотокаталітичними властивостями володіє титану (IV) оксид анатазно-рутильної модифікації із переважанням анатазної фази, як, наприклад, відомий комерційний зразок AEROXIDE® TiO₂ P25. Це пояснюється різною будовою кристалічних решіток поліморфних модифікацій, що обумовлює різну щільність і електронну зонну структуру, поєднання яких збільшує фотоактивність напівпровідника [11].

Процес фотокаталітичного окиснення органічних поліутантів на титану (IV) оксиді можна представити сукупністю наступних стадій [12]:

- 1) дифузія поліутантів з основного розчину до поверхні фотокаталізатора;
- 2) внутрішня дифузія поліутантів до активних груп на поверхні каталізатора;
- 3) адсорбція поліутантів;
- 4) перебіг фотокаталітичної реакції в адсорбованій фазі;
- 5) десорбція продуктів реакцій;
- 6) перенесення продуктів реакцій з поверхні каталізатора в основний розчин.

Фотоіндуковані реакції (стадія 4) активуються шляхом абсорбції фотону ($h\nu$) з достатньою енергією, тобто еквівалентною або більшою, ніж ширина забороненої зони (E_g) фотокаталізатора (для анатазу – 3,2 eV; для рутилу – 3,0 eV). Механізм фотокаталітичного окиснення органічних речовин під дією ультрафіолетового випромінювання представлений наступними реакціями [1,12]:





Коли напівпровідник абсорбує фотон, енергія якого еквівалентна або перевищує його ширину забороненої зони ($h\nu \geq Eg$), тоді електрон (e^-) може перейти з валентної зони (ВЗ) в зону провідності (ЗП), утворюючи вакантне місце – «дірку» (h^+). Електрон і «дірка» можуть переміщуватись до поверхні фотокаталізатора, де вони беруть участь в окисно-відновних реакціях (1.3)-(1.13). «Дірки» можуть реагувати з H_2O або OH^- , утворюючи гідроксильні радикали OH^{\bullet} за реакціями (1.3) і (1.4), а електрони реагують з киснем і утворюють супероксидні радикали $O_2^{\bullet-}$ за реакцією (1.5). Гідроксильні радикали також можуть формуватися за реакціями (1.6)-(1.10) і є основними окисниками у фотокаталітичних окисних процесах. Загальна схема фотокаталітичної деструкції органічних поллютантів аж до повної мінералізації представлена у вигляді реакції (1.14) [12]. Схематичне зображення процесу фотокаталізу наведено на рисунку 1.3.

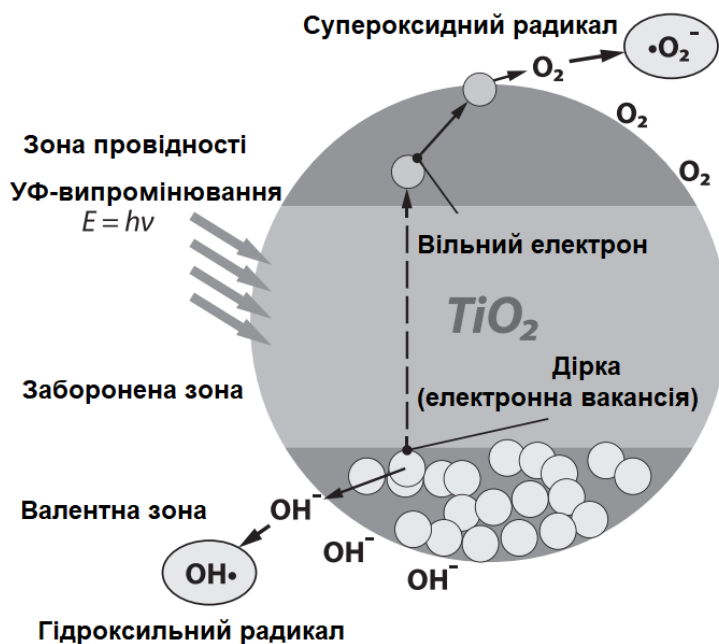


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення процесу фотокаталізу на поверхні титану (IV) оксиду [13].

На жаль, широке комерційне застосування TiO_2 обмежене його недостатньою ефективністю через низький квантовий вихід фотокаталітичного процесу, обумовлений рекомбінацією фотогенерованих носіїв заряду, низькою площею питомої поверхні та невеликою адсорбційною здатністю титану (IV) оксиду [1].

1.2 Методи посилення фотокаталітичної активності титану (IV) оксиду

Як відомо, квантова ефективність фотокаталітичного процесу визначається конкуренцією двох процесів за участі носіїв заряду (фотогенерованих електронів і дірок): реакцій окислення-відновлення та процесів рекомбінації. Чимало досліджень зосереджено на методах зменшення рекомбінації, наприклад, створенні композитів «напівпровідник-метал» або «напівпровідник-напівпровідник». Утворення таких систем призводить до істотної зміни фізико-хімічних властивостей поверхні і електронної структури титану (IV) оксиду, що і

обумовлює зміну його фотокаталітичних властивостей. Модифікування титану (IV) оксиду благородними металами (Au, Ag, Pt, Pd) ефективно збільшує фотокаталітичну ефективність TiO_2 , але є дуже дорогим процесом. У такому композиті метал відіграє подвійну роль: каталізатора та пастки для електронів. Наночастинки металу спрямовують потоки фотоіндукованих електронів і дірок у протилежні напрямки, що дозволяє попередити їхню рекомбінацію [4,7,14].

Фотокаталітична ефективність також може бути збільшена шляхом поєднання двох напівпровідників, які мають відповідні потенціали зони провідності та валентної зони. В останні роки було проведено ряд досліджень, пов'язаних зі створенням гетероструктур на основі TiO_2 у поєднанні з іншими напівпровідниками, такими як SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , CdS , Cd_3P_2 , серед яких найбільшу увагу привертає створення композитів на основі TiO_2 та SnO_2 [4]. Причому, найбільшою фотокаталітичною активністю володіють наноккомпозити TiO_2 - SnO_2 анатазно-рутильної модифікації завдяки ефектам зрощування наночастинок SnO_2 і співіснування фаз анатазу і рутилу [11].

Титану (IV) оксид та стануму (IV) оксид мають близькі значення йонних радіусів (0,68 Å для Ti^{4+} та 0,71 Å для Sn^{4+}) і володіють схожими структурними (тетрагональна структура рутильного типу) та електронними властивостями. Ширина забороненої зони SnO_2 та TiO_2 (анатаз), TiO_2 (рутил) становить 3,8 еВ та 3,2 еВ; 3,0 еВ відповідно, а потенціал зони провідності стануму (IV) оксиду приблизно на 0,5 В більш позитивний, ніж у титану (IV) оксиду. На рисунку 1.4 показано механізм фотогенерування носіїв зарядів в композитному фотокаталізаторі TiO_2 - SnO_2 анатазно-рутильної модифікації [11].

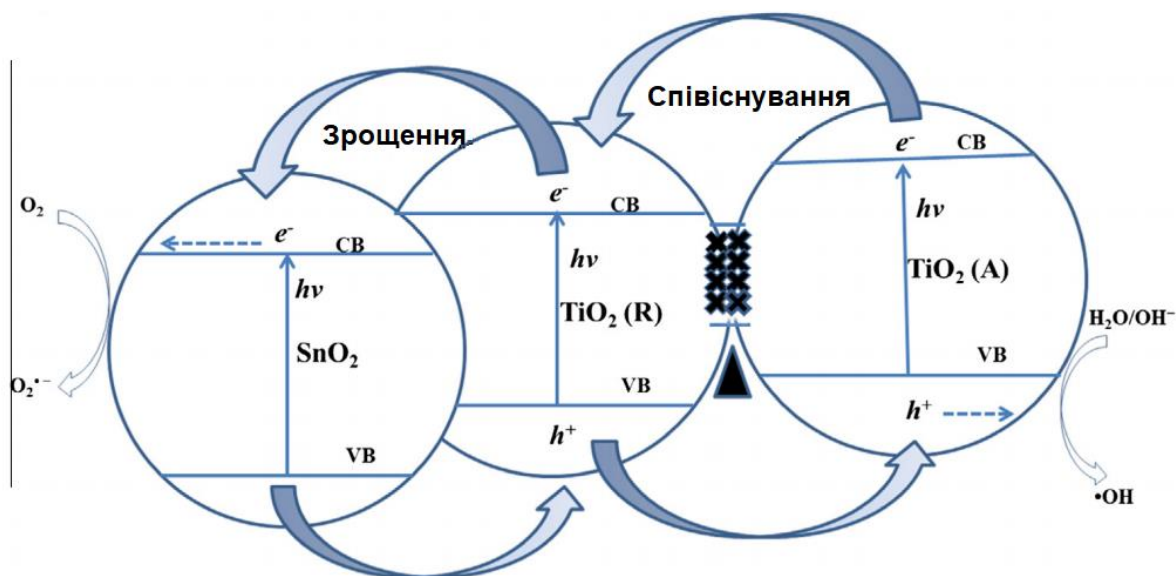


Рисунок 1.4 – Механізм фотогенерування носіїв зарядів в композитному фотокаталізаторі $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ анатазно-рутильної модифікації: TiO_2 (R) – рутил; TiO_2 (A) – анатаз [11].

З рисунка 1.4 видно, що коли дві напівпровідникові частинки TiO_2 (R) та SnO_2 поєднані, зона провідності SnO_2 діє як «пастка» для фотогенерованих електронів. Оскільки фотогенеровані дірки рухаються в протилежному напрямку, вони накопичуються у валентній зоні частинки TiO_2 (R), завдяки чому зростає ефективність розподілу носіїв заряду, збільшується тривалість їхнього існування, і зменшується ймовірність рекомбінації. Аналогічним чином відбувається розподілення зарядів між анатазом та рутилом: електрони рухаються від TiO_2 (A) до TiO_2 (R) і потім до SnO_2 , а дірки – навпаки, утворюючи каскад. Як наслідок, електрони локалізуються у зоні провідності стануму (IV) оксиду, а дірки – у валентній зоні титану (IV) оксиду анатазної модифікації. Отже, одночасне поєднання двох різних напівпровідників та двох фаз з різними рівнями енергії дозволяє суттєво посилити перенесення носіїв зарядів, попереджаючи їхню рекомбінацію, що в цілому, сприяє зростанню фотоактивності такого композитного фотокаталізатора [11,15].

Буває два варіанти існування системи $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: у формі композиту або у формі твердих розчинів (із заміщенням Ti^{4+} на Sn^{4+} у кристалічній решітці титану (IV) оксиду). В останньому випадку збільшення забороненої зони нанокompозиту

$\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ зменшує ймовірність рекомбінації носіїв заряду, завдяки чому покращується фотоактивність, але виникає потреба у використанні випромінювання менших довжин хвиль [4,5].

1.3 Методи синтезу наноструктурних порошків та наноструктур оксидів титану та стануму

Як відомо, можливість контролювати розмір та форму частинок дозволяє отримувати матеріали із заданими механічними, хімічними, магнітними та електронними властивостями, тобто кінцеві властивості та фотокаталітична активність одержуваного матеріалу повністю визначаються методом синтезу частинок та його параметрами. Різні методи синтезу дозволяють одержувати напівпровідникові частинки у вигляді наноструктурних порошків або у вигляді наноструктур різноманітної морфології (нанострижнів, нанодротин, нанострічок, нанотрубок, наносфер, нанокубів, нанолістів, нанопластівців тощо) [16].

1.3.1 Золь-гель метод

Золь-гель (гідролітичний) метод є універсальним процесом, який дуже широко використовується для отримання різних стабільних оксидів металів підвищеної чистоти за умов оточуючого середовища. У типовому золь-гель процесі колоїдна суспензія, тобто, золь утворюється внаслідок реакцій гідролізу та полімеризації прекурсорів, які, як правило, є неорганічними солями металів або металевими органічними сполуками, такими як алкоголяти металів. Повна полімеризація та видалення розчинника призводять до переходу від рідкого золя до твердої гелевої фази. Розвиток наночастинок залежить від таких факторів, як природа розчинника, величина рН, в'язкість розчину, температура тощо. Тонкі плівки наночастинок можуть бути отримані цим методом на ділянці підкладки

шляхом нанесення покриття центрифугуванням (spin-coating) або нанесення покриття занурюванням (dip-coating). Вологий гель утворюється, коли золь виливають у форму, і тоді він перетворюється в щільний оксид після подальшого сушіння та термічної обробки [3,16-18].

Mutuma et al. використали модифікований золь-гель метод для отримання наночастинок TiO_2 фазового складу анатаз-брукіт і анатаз-брукіт-рутил, для чого титану (IV) ізопропоксид змішували з ізопропіловим спиртом (99,7 %) і перемішували 20 хв., додаючи дистильовану воду. Розчин нагрівали до температури 80 °C і витримували протягом 5 год., а потім охолоджували до кімнатної температури. рН контролювали додаванням NaOH або HNO_3 . Золі перетворювались на гелі за кімнатної температури (25 °C) протягом 24 год., після чого гелі фільтрували, промивали дистильованою водою і етанолом, висушували за температури 100 °C протягом 12 год. і прожарювали за температур 200 °C, 600 °C, 800 °C протягом 2 год. СЕМ- і ПЕМ-зображення одержаних золь-гель методом наночастинок TiO_2 представлено на рисунку 1.5 [3].

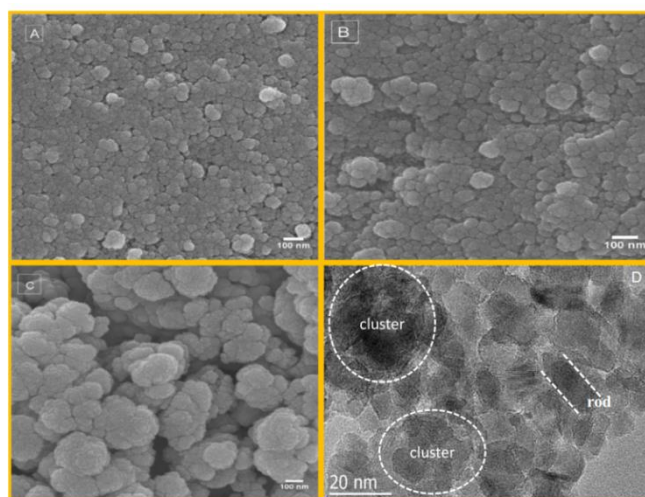


Рисунок 1.5 – СЕМ- і ПЕМ-зображення одержаних золь-гель методом наночастинок TiO_2 : А – наночастинки, отримані при рН 2 (СЕМ); В – наночастинки, отримані при рН 4 (СЕМ); С – наночастинки, отримані при рН 9 (СЕМ); D – наночастинки, отримані при рН 4 і прожарюванні при 400 °C (ПЕМ) [3].

СЕМ- і ПЕМ-зображення свідчать про одержання кластерів, що складаються зі сферичних нанорозмірних частинок розміром менше 20 нм. Зі зростанням рН спостерігається менш щільна упаковка кластерів і збільшення їхнього розміру від 200 нм для рН 2 до 400 нм для рН 9. Одержані наночастинки характеризуються великою питомою площею поверхні, малим розміром пор, добре розвиненою мезопоруватою структурою, високою кристалічністю і малим розміром кристалітів. Дослідження показали, що змішана фаза анатаз-брукіт і анатаз-брукіт-рутил мають вищу фотокаталітичну активність порівняно з комерційним зразком TiO_2 P25 (анатаз-рутил), причому найвищу фотокаталітичну активність продемонстрував зразок TiO_2 , одержаний при рН 2 і температурі прожарювання 200 °C [3].

Farbod & Rezaian синтезували золь-гель методом нанокompозитні тонкі плівки SnO_2 - TiO_2 , для чого спочатку готували прекурсори нанокompозиту – окремі золи TiO_2 і SnO_2 . Для одержання золю TiO_2 змішували тетра-н-бутил титанат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, абсолютизований етанол і дистильовану воду у співвідношенні 1:82:3. Суміш доводили до рН 3,5 додаванням нітратної кислоти. Після 4 год перемішування розчину отримували прозорий жовтуватий розчин золю TiO_2 . Золь SnO_2 отримували шляхом розчинення стануму (IV) хлориду $\text{SnCl}_4 \times 5(\text{H}_2\text{O})$ в абсолютизованому етанолі у співвідношенні 1:62 з подальшим інтенсивним перемішуванням і кип'ятінням зі зворотним холодильником протягом 2 год. за температури 80 °C. Золь SnO_2 отримували шляхом перемішування розчину протягом 24 год. за кімнатної температури. Золь композиту $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ отримували змішуванням розчинів TiO_2 і SnO_2 з різним мольним співвідношенням SnO_2 до TiO_2 з наступним перемішуванням за кімнатної температури протягом 15 хв. Тонкі плівки нанокompозиту отримували на підкладках (субстраті) з розчину TiO_2 - SnO_2 шляхом занурювання. СЕМ-зображення тонких плівок нанокompозитів представлені на рисунку 1.6 [19].

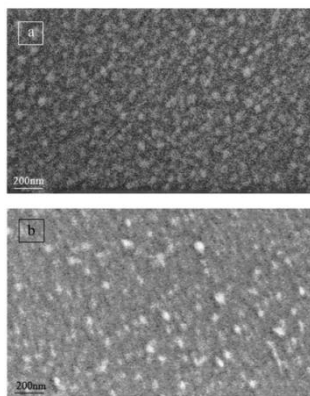


Рисунок 1.6 – СЕМ-зображення тонких плівок нанокompозитів: а – TiO_2 100 %мол.; б – нанокompозит $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ з 8 %мол. SnO_2 [19].

СЕМ-зображення свідчать про нанорозмірність отриманих кристалітів нанокompозитів. Розмір кристаліту нанокompозиту становить близько 40 нм, що є меншим за розмір кристаліту синтезованого чистого титану (IV) оксиду. В одержаних зразках переважною є фаза анатазу. Два вищенаведених фактори свідчать про придатність одержаних зразків нанокompозиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ для застосування у фотокаталітичних процесах [19].

Nasirian & Moghaddam одержали золь-гель методом наночастинки титану (IV) оксиду і стануму (IV) оксиду, а також їхній нанокompозит з поліаніліном. Для синтезу TiO_2 титану (IV) хлорид повільно по краплях додавали в етанол (99,8 %) під час перемішування для отримання прозорого жовтуватого розчину з рН 1,0-1,5, який після п'ятиденного перемішування витримували для старіння протягом 3 год. Отриманий гель піддавали ультразвуковій обробці УЗ-хвилями з частотою 40 кГц і потужністю 60 Вт. Гель висушували при 120 °С до отримання сухого гелю, який потім прожарювали протягом 1 год. за температури 500 °С (900 °С), і отримували нанопорошки анатазу (рутилу). Для синтезу наночастинок SnO_2 стануму (II) хлорид $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ додавали в етиленгліколь (99,5 %) в круглодонній колбі, після чого розчин перемішували протягом 1 год і кип'ятили зі зворотним холодильником за температури 190 °С при постійному перемішуванні, внаслідок чого чистий розчин перетворився у жовтуватий колоїдний розчин. Потім жовтий осад відфільтровували, промивали дистильованою водою і висушували протягом 24 год. за температури 70 °С, а після того прожарювали

протягом 2 год. при 500 °С. Синтез нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ проводили шляхом диспергування оксидів індивідуальних металів і розчинення в розчині аніліну з наступною полімеризацією і нанесенням на субстрат. СЕМ-зображення наночастинок TiO_2 і SnO_2 , одержаних золь-гель методом, представлені на рисунку 1.7. СЕМ-зображення частинок нанокompозиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаних золь-гель методом, представлені на рисунку 1.8 [20].

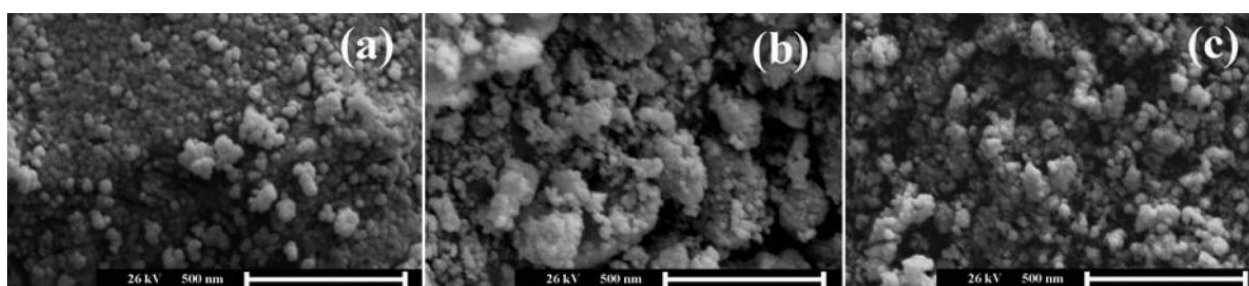


Рисунок 1.7 – СЕМ-зображення наночастинок TiO_2 і SnO_2 , одержаних золь-гель методом: а – анатазна фаза TiO_2 ; б – рутильна фаза TiO_2 ; с – наночастинки SnO_2 [20].

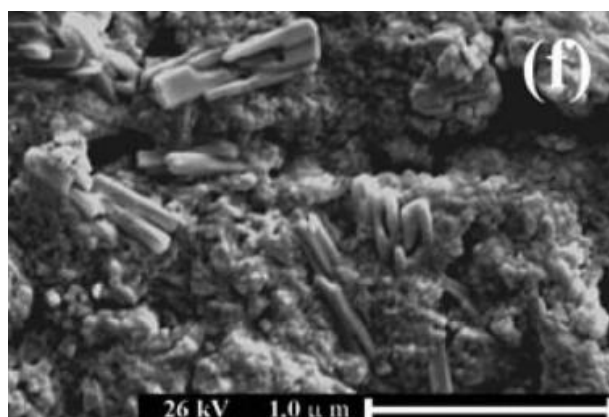


Рисунок 1.8 – СЕМ-зображення частинок нанокompозиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаних золь-гель методом [20].

СЕМ-зображення свідчать, що розмір частинок анатазу становить близько 25 нм, рутилу – 50 нм, стануму (IV) оксиду – 25 нм. Наявність наночастинок SnO_2 в композиті значно сприяє поліпшенню сенсорних властивостей нанокompозиту порівняно з індивідуальними оксидами металів, зменшенню часу відгуку і часу відновлення газових сенсорів і збільшенні чутливості щодо детектування водню [20].

Majrik et al. одержали нанокompозити $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ золь-гель методом шляхом змішування титану (IV) ізопропоксиду, прекурсорів SnO_2 ($\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Sn}(\text{OBU})_4$), лимонної кислоти та абсолютного етанолу у заданому співвідношенні у порцеляновому стакані. Суміш перемішували протягом 180 хв за кімнатної температури, після чого нагрівали до температури $65\text{ }^\circ\text{C}$ для утворення гелю, який потім висушували і прожарювали протягом 5 годин за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$. СЕМ- та ПЕМ- зображення одержаних золь-гель методом наночастинок композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ наведено на рисунку 1.9 [14].

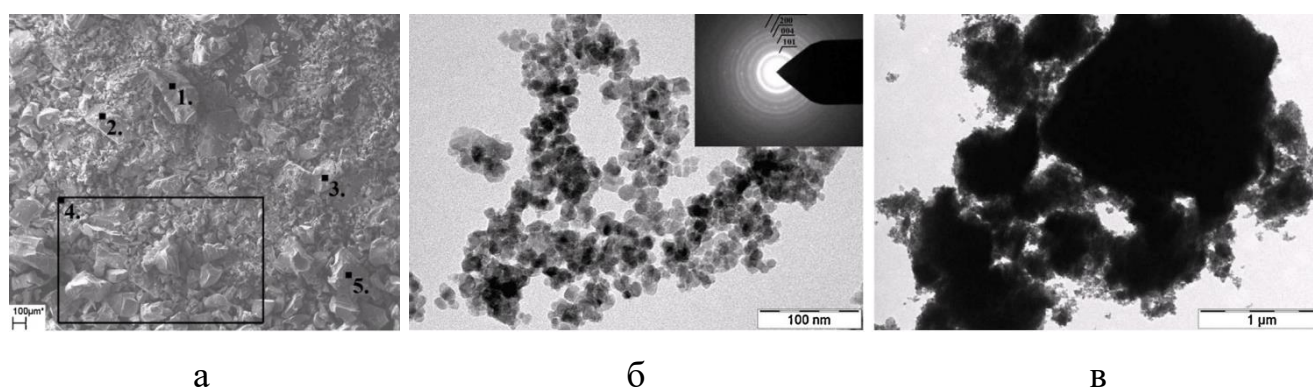


Рисунок 1.9 – СЕМ- та ПЕМ- зображення одержаних золь-гель методом наночастинок композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: а – СЕМ-зображення; б, в – ПЕМ-зображення [14].

Наведене СЕМ-зображення свідчить агрегування кристалічних наночастинок, представлених на ПЕМ-зображенні. Дослідження продемонстрували, що було одержано наночастинки титану (IV) оксиду анатазної модифікації, вкриті фазою стануму (IV) оксиду; впровадження йонів Sn^{4+} у кристалічну структуру TiO_2 відсутнє. Автори відзначають високу фотокаталітичну активність одержаного нанокompозиту порівняно з індивідуальним титану (IV) оксидом, причому фотоактивність зростає зі зменшенням вмісту стануму (IV) оксиду у складі нанокompозиту [14].

Rangel-Vazquez et al. синтезували золь-гель методом нанокompозити $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ із різним вмістом Sn^{4+} шляхом змішування заданої кількості титану (IV) ізопропоксиду із різною кількістю стануму (IV) тетрабутоксиду, додаючи

нітратну кислоту HNO_3 для досягнення величини рН 3, під час інтенсивного перемішування із зворотним холодильником за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин. Суміш спирту та води у співвідношенні 16:8 додавали по краплях до розчину за інтенсивного перемішування протягом 4 годин і потім залишали зі зворотним холодильником за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$ ще на 24 години. Одержаний осад сушили за температури $120\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин, а потім прожарювали в атмосфері повітря за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогічно одержували індивідуальний титану (IV) оксид, але без використання прекурсору стануму (IV) оксиду [21].

В результаті синтезу було одержано наноструктурні частинки, причому зразок чистого TiO_2 складається виключно з фази анатазу, а зразки композитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ – із суміші анатазу і брукіту. Було визначено, що відбулось впровадження йону Sn^{4+} у кристалічну решітку TiO_2 , і зі збільшенням вмісту Sn^{4+} збільшується вміст фази брукіту, і зменшується вміст фази анатазу, а також зменшується розмір кристалітів, що призводить до збільшення питомої площі поверхні зразків від $66\text{ м}^2/\text{г}$ до $120\text{ м}^2/\text{г}$. ПЕМ-зображення одержаних золь-гель методом нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ наведено на рисунку 1.10 [21].

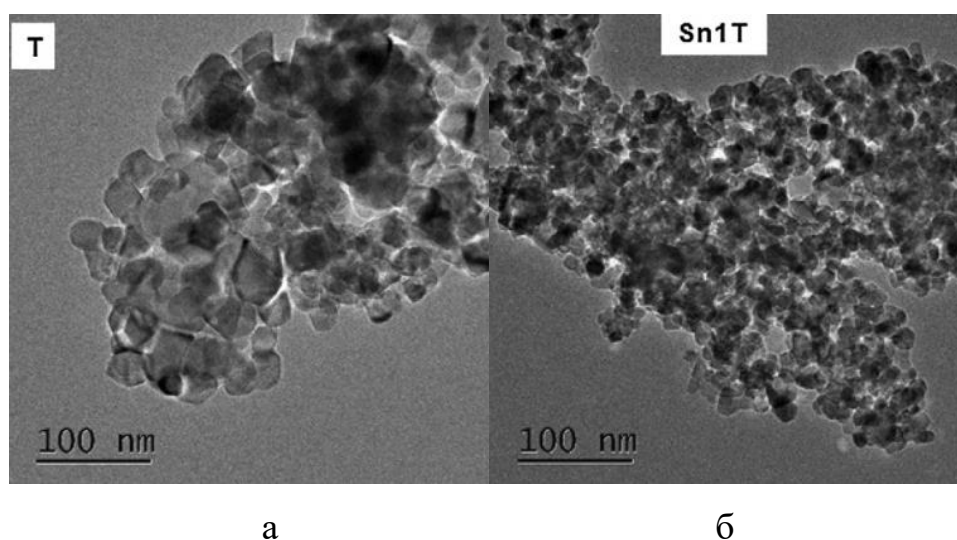


Рисунок 1.10 – ПЕМ-зображення одержаних золь-гель методом нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: а – зразок чистого титану (IV) оксиду; б – зразок нанокompозиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ із вмістом Sn^{4+} 1 %мол. [21].

Автори визначили, що найкращими фотокаталітичними властивостями серед усіх синтезованих зразків володіє зразок із вмістом Sn^{4+} 1 %мол, що пояснюється співіснуванням фаз анатазу і брукіту у необхідному співвідношенні із заданим розміром кристалітів саме за умови такого вмісту стануму (IV) оксиду [21].

Wu et al. вивчали роль кислоти під час синтезу стануму (IV) оксиду в матриці SiO_2 з алкоголятів золь-гель методом. Для одержання зразків SnO_2 використовували в якості прекурсору стануму (IV) ізопропоксид та дві різні кислоти (нітратну та хлоридну) в ролі каталізаторів процесів гідролізу і конденсації та модифікаторів структури гелів. Після додавання необхідної кількості дистильованої води та витримування за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ від 1 до 78 днів одержували прозорі гелі, після чого їх повільно висушували за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ для отримання ксерогелів. На рисунку 1.11 наведено ПЕМ-зображення ксерогелю SnO_2 , одержаного золь-гель методом після прожарювання за температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ із використанням хлоридної кислоти під час синтезу [22].

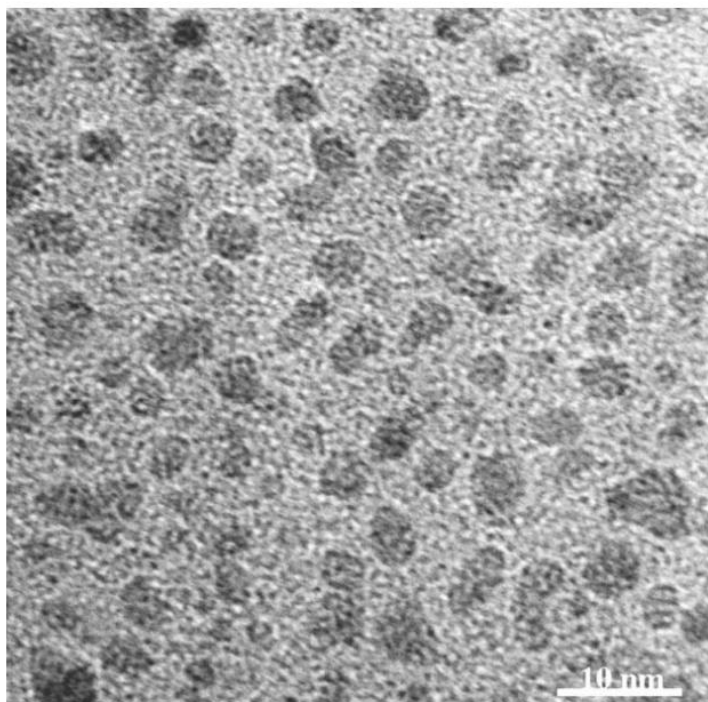


Рисунок 1.11 – ПЕМ-зображення ксерогелю SnO_2 , одержаного золь-гель методом [22].

Наведене ПЕМ-зображення свідчить про одержання нанорозмірного стану (IV) оксиду із розміром кристалітів 8-10 нм. Автори відзначають, що за умови використання нітратної кислоти було одержано двофазні гелі зі зкупченням частинок SnO_2 у матриці SiO_2 , які після прожарювання характеризувались утворенням великих кристалітів розміром в декілька десятків нанометрів, а за умови використання хлоридної кислоти було одержано гомогенні гелі без розділення фаз, які після висушування та прожарювання складались з дуже маленьких нанокристалів SnO_2 розміром 1-2 нм. Дослідження показали, що одержані наночастинки SnO_2 можуть бути ефективними в оптичних застосуваннях [22].

Донцова, Іваненко та Астрелін [1,23] вивчали вплив природи різних прекурсорів та модифікаторів на структурні, морфологічні та фотокаталітичні властивості титану (IV) оксиду, одержуваного низькотемпературним золь-гель методом. Синтез зразків TiO_2 проводили із використанням в якості прекурсорів розчину титану (III) хлориду TiCl_3 у хлоридній кислоті та розчину титану (IV) хлориду TiCl_4 . Для одержання зразків проводили гідроліз у воді першого прекурсору із використанням осаджувача NH_4OH та модифікаторів (K_2SO_4 , KF) або без них; гідроліз у воді другого прекурсору без осаджувача, але з різною кількістю модифікатора броміду цетілтриметиламонію СТАВ (CdS). Розчини, які синтезували з TiCl_3 , залишали на старіння протягом 168 годин за температури 20 °C. Розчини, які синтезували з TiCl_4 , перемішували протягом 30 хв і залишали на старіння протягом 72 годин за температури 60 °C. Відокремлення твердої фази здійснювали центрифугуванням, після чого одержані осади сушили за температури 20 °C і розмелювали в агатовій ступці. Зразки титану (IV) оксиду, синтезовані із використанням СТАВ, додатково прожарювали за температури 400 °C протягом 3 год для остаточного видалення модифікатора. ПЕМ-зображення наночастинок TiO_2 , одержаних золь-гель методом, наведено на рисунку 1.12 [1,23].

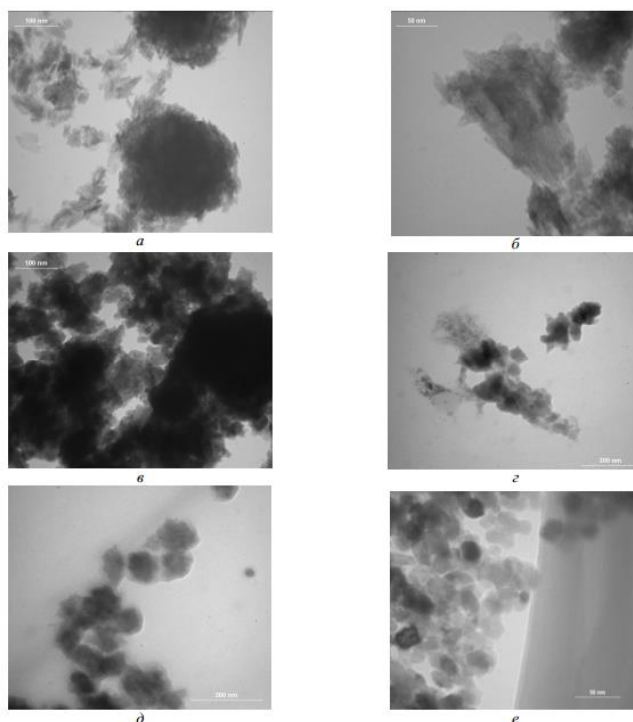


Рисунок 1.12 – ПЕМ-зображення наночастинок TiO_2 , одержаних золь-гель методом (11.1, 11.5): а, б, в, г, д – зразки, синтезовані із використанням TiCl_3 в якості прекурсору; е – зразок, синтезований із використанням TiCl_4 в якості прекурсору [1,23].

Наведені ПЕМ-зображення свідчать про отримання зразків титану (IV) оксиду з різною морфологією та структурою частинок: зразок на рисунку 1.10 (а) представлений глобулами із розміром 100-200 нм, оточеними стрижнеподібними частинками TiO_2 середнього розміру 15 нм. Наночастинки зразка на рисунку 1.10 (б) являють собою агрегати стрижнів TiO_2 розміром 20-30 нм. Глобули зразка на рисунку 1.10 (в) об'єднані в агломерати аморфного TiO_2 розміром 250-500 нм. Наночастинки зразків на рисунках 1.10 (г) та 1.10 (д) мають сферичну форму із розміром 30-70 нм і 50-100 нм відповідно. Зразок TiO_2 на рисунку 1.10 (е) складається з кристалічних сферичних окремих частинок різного розміру [1,23].

Автори визначили, що використання титану (III) хлориду в якості прекурсору дозволяє одержати наноструктурний титану (IV) оксид з великою питомою площею поверхні (270-430 $\text{m}^2/\text{г}$) різного фазового складу (рутильної, анатазно-рутильної, анатазно-брукітової, анатазної модифікації та аморфний), а використання титану (IV) хлориду як прекурсору дозволяє синтезувати зразки з

меншою питомою площею поверхні ($36\text{--}70\text{ м}^2/\text{г}$) рутильної або анатазно-рутильної модифікації [1,23].

Фотокаталітичні дослідження продемонстрували, що зразки TiO_2 , синтезовані з титану (III) хлориду, виявляють фотоактивність по відношенню до катіоногенного органічного барвника метиленового блакитного, але не знебарвлюють розчини аніоногенного органічного барвника конго червоного. Зразки TiO_2 , одержані за умови використання в якості прекурсору TiCl_4 , виявляють високу фотокаталітичну активність відносно метиленового блакитного і нижчу активність відносно іоногенного органічного барвника метиленового оранжевого, причому фотоактивність зростає зі збільшенням вмісту СТАВ у складі зразка [1,23].

Yuan & Xu одержали нанокристалічний SnO_2 шляхом гідролізу за сталої температури прекурсору стануму (IV) хлориду $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, який розчиняли у дистильованій воді, доводили до рН 1 розчином аміаку і витримували в термостаті за температури $80\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 15 хв, поки не утвориться білий осад. Осад фільтрували, промивали дистильованою водою та висушували за температури $103\text{ }^\circ\text{C}$, а потім прожарювали за температур $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год [24]. ПЕМ- і СЕМ-зображення одержаних гідролізічним методом і прожарених за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ наночастинок SnO_2 наведено на рисунку 1.13.

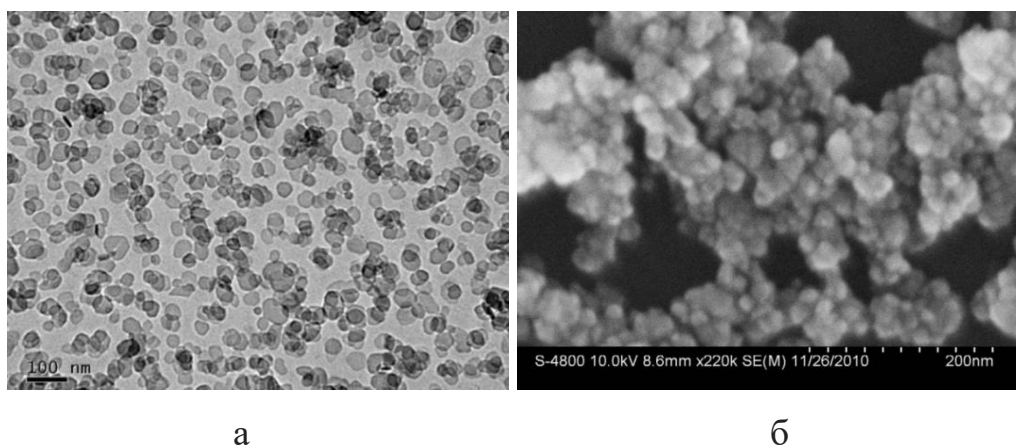


Рисунок 1.13 – ПЕМ-зображення (а) та СЕМ-зображення (б) одержаних гідролізічним методом і прожарених за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ наночастинок SnO_2 [24].

ПЕМ- і СЕМ-зображення свідчать про одержання нанокристалічних порошків SnO_2 високої чистоти з середнім розміром кристалітів 20,7 нм, що характеризуються незначним агрегуванням частинок. Найбільшу питому площу поверхні має зразок, прожарений при 800 °C ($45,7 \text{ м}^2/\text{г}$). Одержані наночастинки демонструють високу фотокаталітичну активність щодо метиленового оранжевого: 97 % деградації органічного барвника після 2 год фотокаталізу з УФ-опроміненням [24].

1.3.2 Метод гідротермального синтезу

Гідротермальний (сольвотермальний) синтез – це простий, ефективний, швидкий та екологічний метод хімічного синтезу оксидів металів, комплексних оксидів, твердих розчинів та композитних наночастинок за високої температури (вище 100 °C) та тиску (вище 0,1 МПа). Гідротермальний синтез проводять в сталевих посудинах високого тиску – автоклавах, з тефлоновими реакторами або без них за умови контролю температури або тиску і з реакцією у водних розчинах (гідротермальний метод) або у розчинах органічних речовин (сольвотермальний метод). Температура може бути підвищена вище точки кипіння води, досягаючи тиску насичення пари, але не має перевищувати 250 °C. Температура і кількість розчину, поміщеного в автоклав, значною мірою визначають внутрішній тиск. В якості розчинників широко використовуються органічні речовини (одноатомні та двоатомні спирти, ацени тощо), вода або їхні суміші. У гідротермальному (сольвотермальному) методах синтезу головними факторами розвитку наноструктур, які визначають розмір, морфологію, хімію поверхні та кристалічну фазу одержуваних частинок, є природа прекурсорів та розчинників і їхнє співвідношення, величина рН, наявність домішок, температура та тривалість гідротермальної обробки [16-18,25-27].

Hirano & Kono отримали наночастинки композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ шляхом гідротермальної обробки розчинів прекурсорів титану (IV) хлориду TiCl_4 і

стануму (IV) хлориду SnCl_4 у слабколужних умовах в присутності сечовини (карбаміду) за температур 180-240 °С у тefлоновому реакторі. Після гідротермальної обробки отримані осади промивали, відокремлювали від розчину центрифугуванням і висушували за температури 65 °С. Типові ПЕМ-зображення наночастинок композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, отриманих гідротермальним методом, показані на рисунку 1.14 [25].

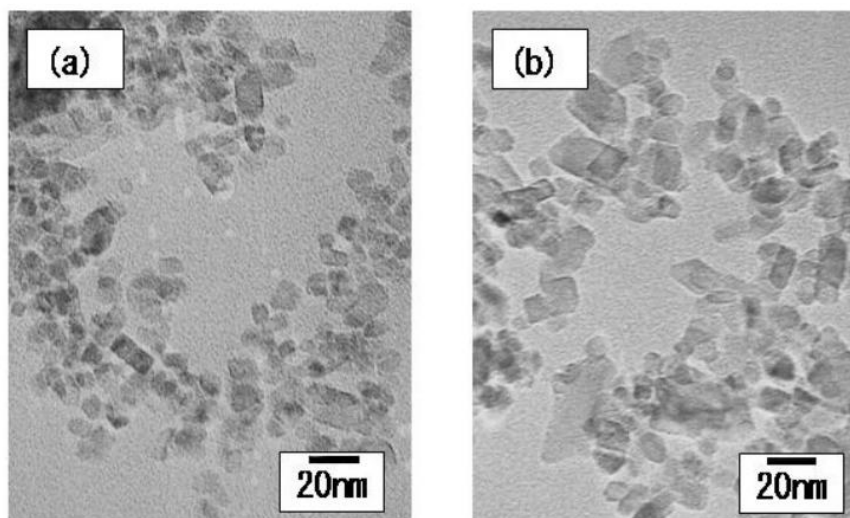


Рисунок 1.14 – Типові ПЕМ-зображення наночастинок композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, отриманих гідротермальним методом: а – вміст Ti 80 мол.%; б – вміст Ti 90 мол.% [25].

Отримані композитні наночастинок мають різний фазовий склад: за вмісту титану 0-70 мол.% сформувались тверді розчини рутильного типу, а за вмісту титану 80-90 мол.% наночастинок складаються з фаз анатазу і рутилу, причому вміст фази анатазу і розмір частинок збільшувались зі збільшенням вмісту титану. Розмір частинок нанокompозитів знаходиться в діапазоні 5-15 нм. На ПЕМ-зображеннях нанокompозитів видно, що частинки рутилу мають менший розмір, ніж частинки анатазу [25].

Фотокаталітична активність отриманих нанокompозитних частинок визначалась за зміною концентрації метиленового блакитного за наявності ультрафіолетового випромінювання. Найвищу фотокаталітичну активність демонстрували зразки наночастинок композитів, що складались з фаз анатазу і

рутилу складу $\text{Ti}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ і $\text{Ti}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_2$, причому фотокаталітична активність була вищою, ніж синтезованого зразка, що складався з чистого титану (IV) оксиду, і комерційного титану (IV) оксиду ST-01 [25].

Hou et al. отримали одновимірні (1D) нанострижні стануму (IV) оксиду SnO_2 шляхом гідротермального синтезу. Для синтезу нанострижнів готували два розчини: розчин А отримали розчиненням стануму октаноату ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) у суміші олеїнової кислоти і октадекену, а розчин В готували додаванням концентрованої хлоридної кислоти HCl (37 %) в гліцерин. Обидва розчини переносили в автоклав з нержавіючої сталі і тefлоновим реактором і витримували за температури $120\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год. Після того, як автоклав самочинно охолоджувався до кімнатної температури, відокремлювали фазу октадекену додаванням етанолу і подальшим центрифугуванням. Отримані осад висушували на повітрі. Також було отримано наночастинки SnO_2 аналогічним чином, але без використання олеїнової кислоти. Типові СЕМ-зображення та ПЕМ-зображення нанострижнів SnO_2 , отриманих гідротермальним методом, показані на рисунку 1.15 [26].

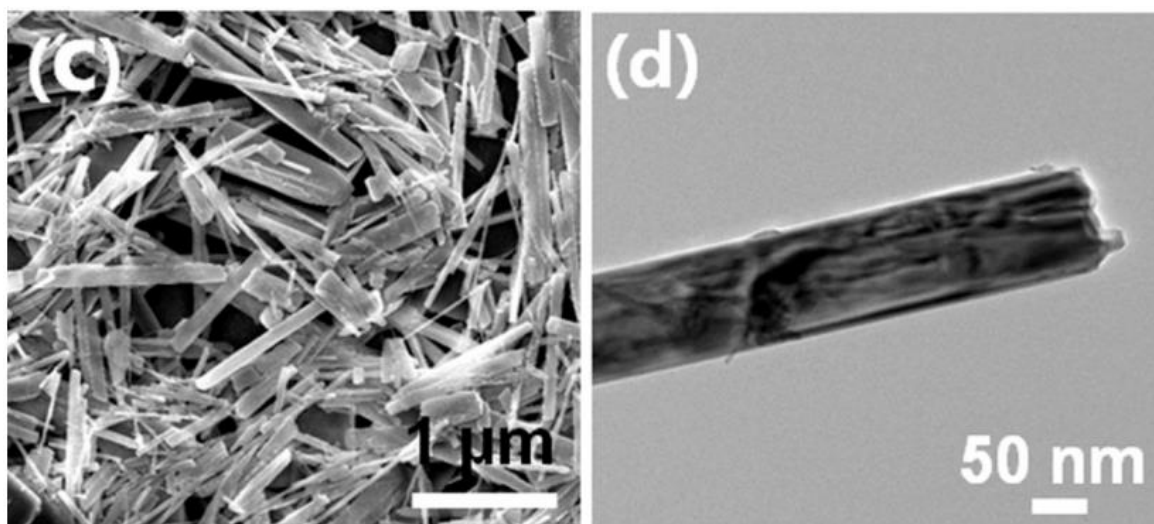


Рисунок 1.15 – Типові СЕМ-зображення (с) та ПЕМ-зображення (d) нанострижнів SnO_2 , отриманих гідротермальним методом [26].

СЕМ-зображення свідчать про одержання великих нанострижнів діаметром 50-300 нм і довжиною 1-2 мкм, а середній діаметр нанострижнів становить 90 нм. Ширина забороненої зони отриманих нанострижнів становить 3,28 еВ

(наночастинок – 3,6 eV), що дозволяє використовувати отримані нанострижні SnO_2 для фотокаталітичної деградації органічних поллютантів. Фотокаталітична деградація метиленового оранжевого за наявності УФ-опромінювання показала, що фотокаталітична активність синтезованих нанострижнів SnO_2 більша, ніж одержаних наночастинок SnO_2 (ступінь деградації органічного барвника становить 99,3 % і 73 % відповідно) [26].

Liang et al. використали двоетапний гідротермальний метод для синтезу потрібного нанокompозиту складу C(графен)- SnO_2 - TiO_2 . На першому етапі проводили синтез композиту C- TiO_2 , використовуючи суспензію попередньо отриманих нанолістів оксиду графену, в яку по краплях додавали розчин титанату тетрабутилу і дистильовану воду під час інтенсивного перемішування. Отриманий розчин піддавали термічній обробці в автоклаві з нержавіючої сталі і тефлоновим реактором за температури 180 °C протягом 8 год, після чого промивали етанолом і дистильованою водою тричі шляхом центрифугування [28].

На другому етапі для отримання нанокompозиту C- SnO_2 - TiO_2 одержаний на першому етапі нанокompозит C- TiO_2 диспергували дистильованій воді, після чого додавали в суспензію $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ під час інтенсивного перемішування. Гідротермальну обробку проводили при 180 °C протягом 12 год. Одержані нанокompозити C- SnO_2 - TiO_2 відокремлювали центрифугуванням, промивали дистильованою водою і висушували при 50 °C, після чого прожарювали в трубчатій печі. Типові СЕМ-зображення та ПЕМ-зображення нанокompозитів C- SnO_2 - TiO_2 , отриманих гідротермальним методом, показані на рисунку 1.16 [28].

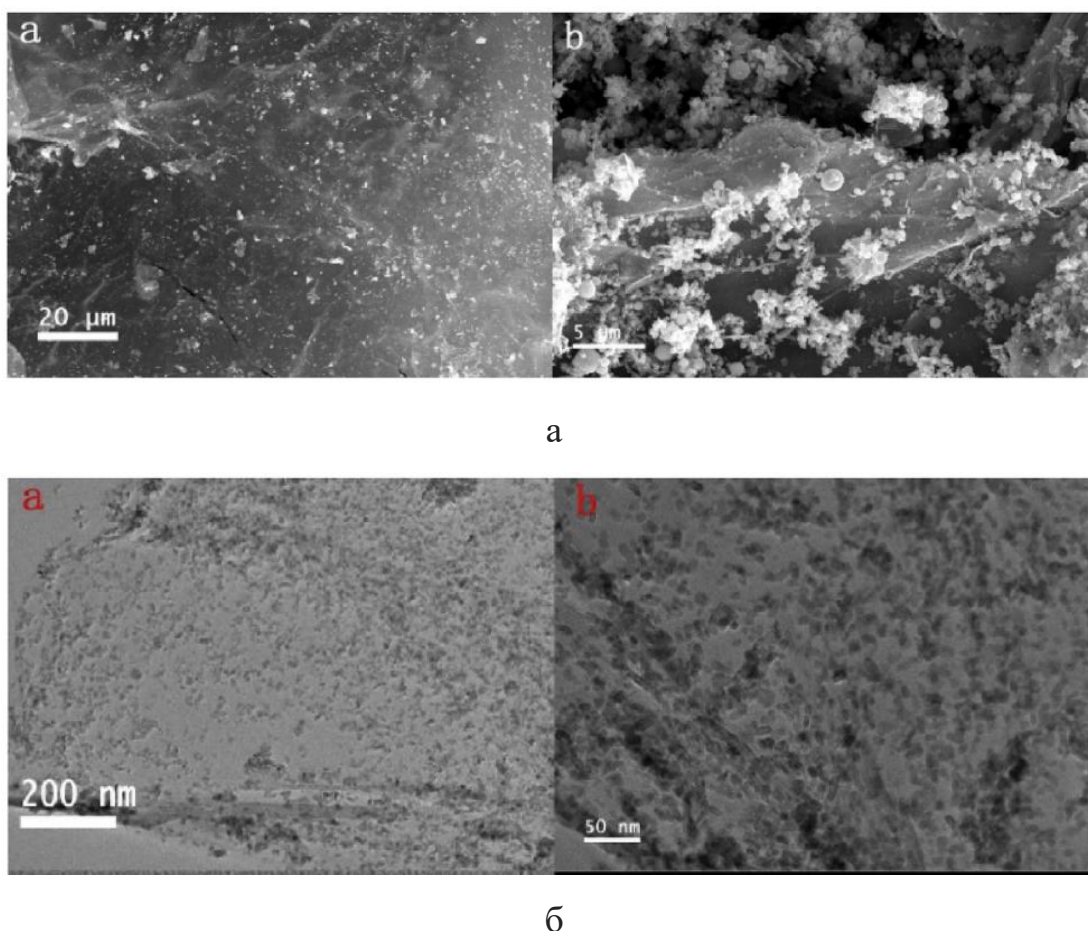


Рисунок 1.16 – Типові СЕМ-зображення (а) та ПЕМ-зображення (б) нанокompозитів C-SnO₂-TiO₂, отриманих гідротермальним методом [28].

СЕМ-зображення та ПЕМ-зображення показують нанолісти графену, на поверхні яких майже відсутні великі агломерати частинок. Одержані наночастинки кристалічної будови мають середній розмір 5 нм, вони міцно і рівномірно закріплені на поверхні графену. Одержані нанокompозитні частинки C-SnO₂-TiO₂ демонструють такі електрохімічні властивості, що робить їх придатними для виготовлення ефективних електродних матеріалів [28].

Sha, Ni, & Zheng синтезували коралоподібні наночастинки композиту TiO₂-SnO₂ гідротермальним методом, для чого спочатку отримували органічний прекурсор SnO₂ розчиненням у дистильованій воді сахарози та SnCl₄×5H₂O. Одержаний розчин переносили в автоклав, який витримували за температури 170 °C протягом 6 год. Після перебігу реакції коричневий осад відокремлювали центрифугуванням і промивали декілька разів етанолом та дистильованою водою,

після чого висушували за температури 60 °С протягом 6 год. Після плазмової обробки отриманого прекурсору, його диспергували в тетра-н-бутил титанаті і залишали на 24 год. за кімнатної температури. Після декількох циклів промивання і центрифугування зразки висушували при 60 °С протягом 6 год. і прожарювали за температури 550 °С протягом 1 год. Аналогічно отримували індивідуальні оксиди металів [29]. На рисунку 1.17 наведено СЕМ-зображення вуглеводневого прекурсору SnO_2 та СЕМ-зображення одержаних коралоподібних наночастинок SnO_2 .

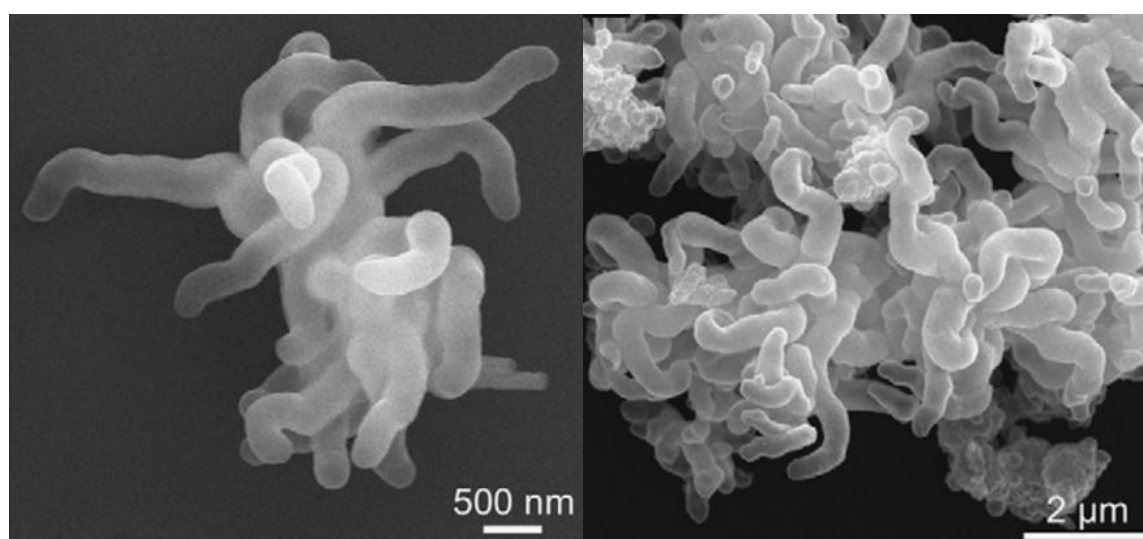


Рисунок 1.17 – СЕМ-зображення вуглеводневого прекурсору SnO_2 (а) та СЕМ-зображення одержаних коралоподібних наночастинок SnO_2 [29].

СЕМ- і ПЕМ-зображення коралоподібних наночастинок композиту TiO_2 - SnO_2 , отриманих гідротермальним методом, показані на рисунку 1.18.

СЕМ- і ПЕМ-зображення отриманих наночастинок TiO_2 - SnO_2 свідчать про порувату і порожнисту структуру коралоподібних частинок нанокompозиту. Поверхня нанокompозиту TiO_2 - SnO_2 помітно грубіша у порівнянні з поверхнею наночастинок чистого SnO_2 через наявність великої кількості рівномірно і щільно розподілених наночастинок TiO_2 на поверхні SnO_2 . Одержаний нанокompозит демонструє кращі оптичні, каталітичні і сенсорні властивості порівняно з наночастинками індивідуальних оксидів, а саме: короткий час відгуку і

відновлення, стабільну інтенсивність, високу селективність, менший розмір частинок, більшу питому площу поверхні і вищу сорбційну активність [29].

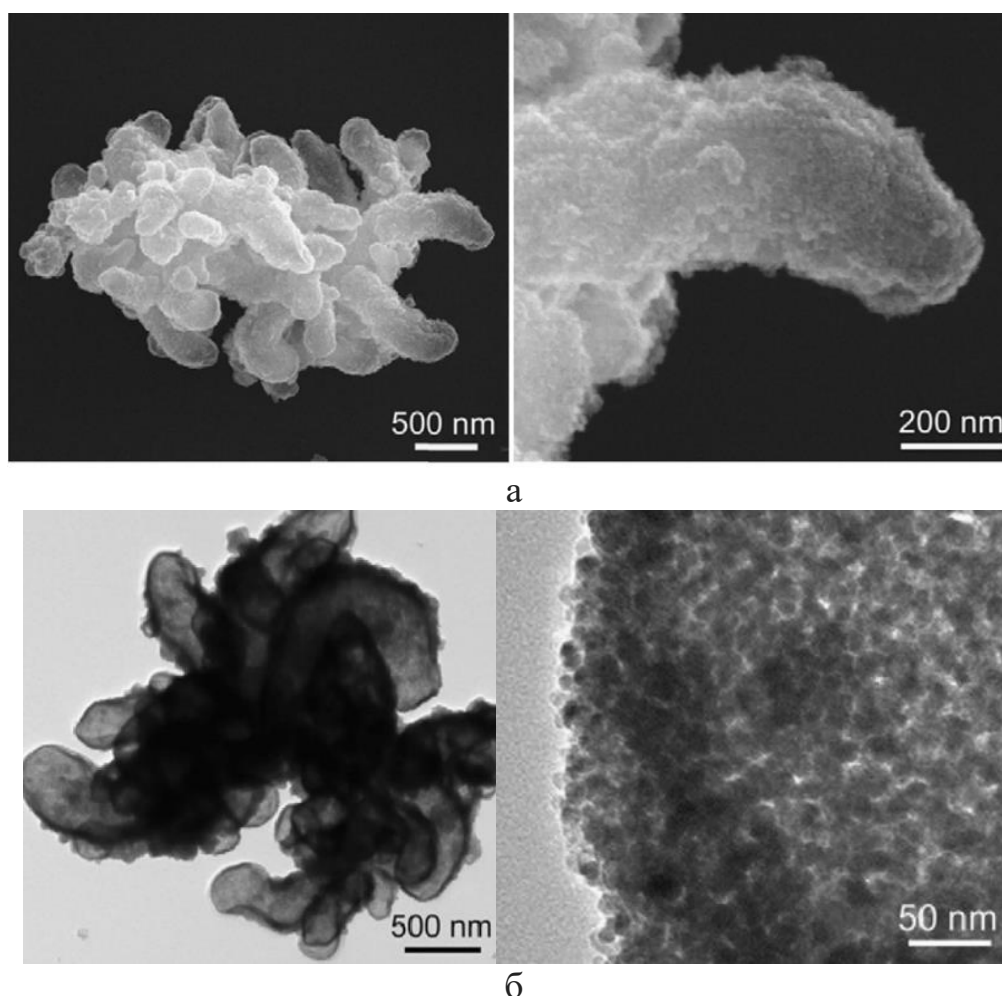


Рисунок 1.18 – СЕМ-зображення (а) та ПЕМ-зображення (б) коралоподібних наночастинок композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, отриманих гідротермальним методом [29].

Turki et al синтезували лужним гідротермальним методом різні 1D-наноматеріали титану (IV) оксиду TiO_2 різної морфології: нанотрубки, нанодротини, нанострижні, нанотарілки та наночастинки наступним чином: комерційний порошок TiO_2 (Degussa P25) обробляли концентрованим розчином луку (NaOH – для одержання нанотрубок; KOH – для одержання нанодротин) в автоклаві за температури 130°C протягом 20 год (при 155°C протягом 24 год для одержання нанодротин). Отриманий осад відокремлювали фільтрацією, двічі промивали концентрованою хлоридною кислотою HCl (37 %) і гарячою дистильованою водою для видалення натрію, після чого прожарювали за

температури 400-700 °C протягом 2 год. Нанострижні отримували гідротермальною обробкою одержаних титанових нанотрубок в дистильованій воді за температури 200 °C протягом 24 год. ПЕМ-зображення одержаних наноматеріалів TiO_2 показано на рисунку 1.19 [2].

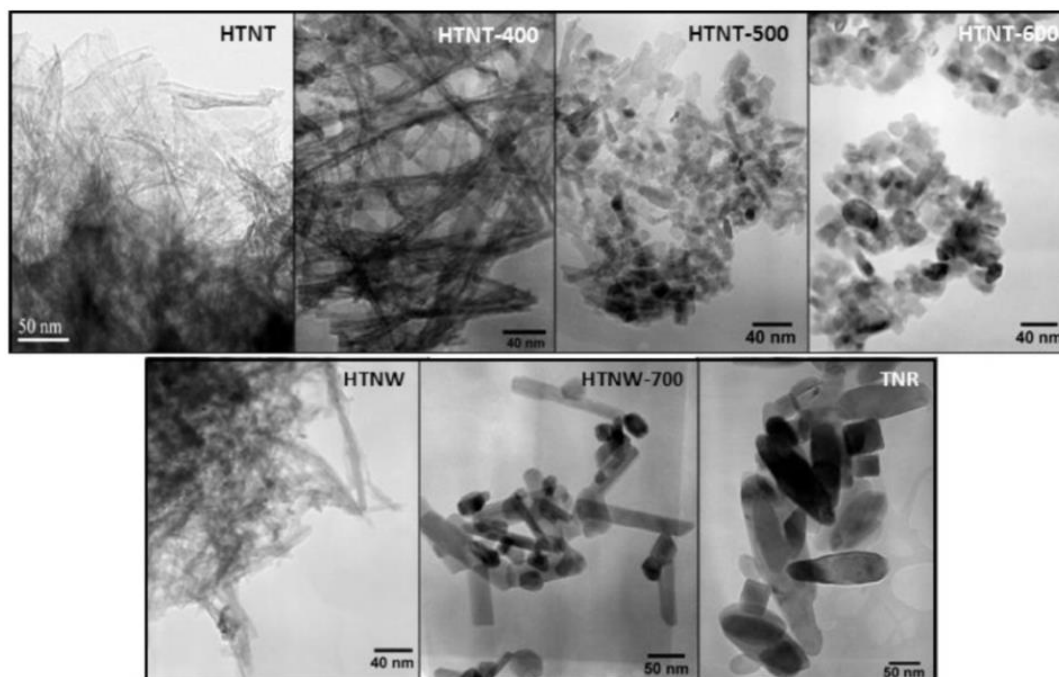


Рисунок 1.19 – ПЕМ-зображення одержаних гідротермальним методом наноматеріалів TiO_2 : HTNT – нанотрубки; HTNT-400 – суміш наночастинок і нанострижнів; HTNT-500 – наночастинок; HTNT-600 – наночастинок; HTNW – нанодротини; HTNW-700 – суміш нанотарілок і наночастинок; TNR – нанострижні [2].

Усі одержані зразки наноматеріалів TiO_2 складаються з фази анатазу різного ступеня кристалічності, а розмір кристалітів варіюється від 10 нм до 72 нм, питома площа поверхні – від 16 $\text{м}^2/\text{г}$ до 174 $\text{м}^2/\text{г}$. Найкращі адсорбційні властивості серед усіх зразків мають нанотрубки, що були прожарені за температури 400 °C, з найбільшою питомою площею поверхні (174 $\text{м}^2/\text{г}$) і найменшим розміром кристалітів (4-10 нм), фотокаталітична активність яких (у деградації мурашиної кислоти під дією УФ-випромінювання) виявилась в 4 рази вища за фотокаталітичну активність комерційного зразка TiO_2 P25 завдяки

заданим структурним та морфологічним властивостям (останні визначались температурою прожарювання) [2].

Cheng, Ma, Wang, & Luo одержали одноетапним гідротермальним методом з подальшим прожарюванням тривимірні (3D) наноквітки стануму (IV) оксиду SnO_2 , які складаються з двовимірних (2D) поруватих нанолістів. Синтез проводили шляхом розчинення $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ і NaOH в суміші етанолу і води (2:3) під час інтенсивного перемішування для отримання гомогенного розчину з подальшою гідротермальною обробкою в автоклаві за температури 180°C протягом 12 год. Осади відокремлювали центрифугуванням, промивали декілька разів дистильованою водою і етанолом та висушували за температури 80°C протягом 12 год. Квіткоподібні наноструктури SnO_2 одержували після прожарювання в печі за температури 400°C протягом 2 год [30]. СЕМ-зображення та ПЕМ-зображення одержаних гідротермальним методом наноструктур SnO_2 показано на рисунку 1.20.

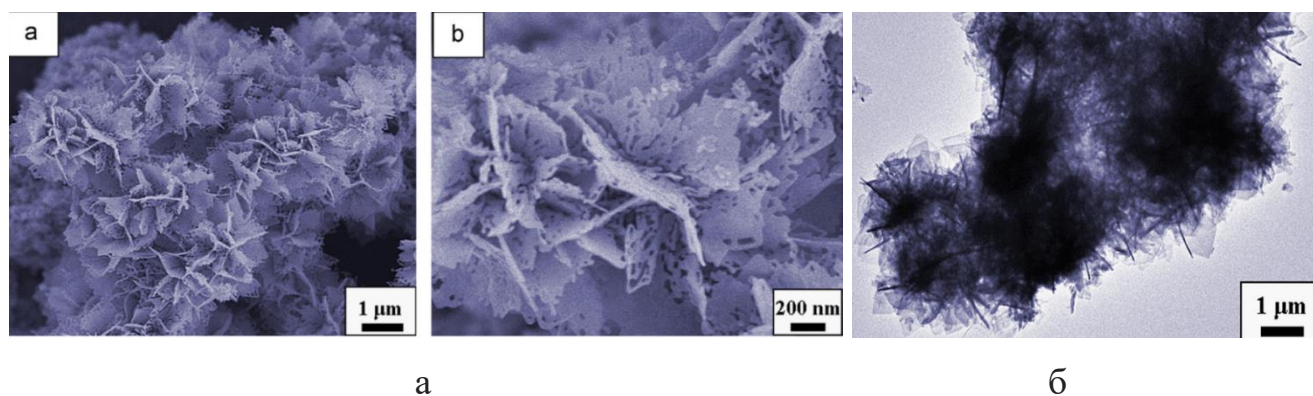


Рисунок 1.20 – СЕМ-зображення (а) та ПЕМ-зображення (б) одержаних гідротермальним методом наноструктур SnO_2 [30].

СЕМ- та ПЕМ-зображення демонструють, що діаметр квіткоподібних наноструктур становить 800 нм, а самі структури складаються з тонких поруватих нанолістів товщиною 20 нм і довжиною 400 нм з дуже гладкою поверхнею [30].

Квіткоподібні тривимірні наноструктури SnO_2 продемонстрували значущі сенсорні властивості і значну чутливість відносно ацетону за невисоких температур [30].

Wang, Sang, Wang, Ji, & Liu синтезували гідротермальним методом гетероструктури $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, що складаються з наночастинок SnO_2 , нанесених на нанострічку TiO_2 (SnO_2 NP/ TiO_2 NB) або на нанострічку TiO_2 з грубою поверхнею (SnO_2 NP/ TiO_2 SNB). Нанострічки TiO_2 одержували диспергуванням порошку комерційного TiO_2 P25 у водному розчині лугу NaOH з подальшим перемішуванням, УЗ-обробкою та гідротермальною обробкою в автоклаві за температури 200 °C протягом 72 год. Одержаний осад нанострічок $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ фільтрували і промивали дистильованою водою. Подальше диспергування в розчині хлоридної кислоти HCl дозволило отримати нанострічки $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, а подальше промивання дистильованою водою і прожарювання за температури 600 °C протягом 3 год. дозволило отримати нанострічки TiO_2 з гладкою поверхнею. Нанострічки з грубою поверхнею синтезували, використовуючи одержані раніше нанострічки $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, які диспергували у водному розчині сульфатної кислоти H_2SO_4 з подальшою гідротермальною обробкою за температури 110 °C протягом 12 год. Одержаний продукт фільтрували і промивали дистильованою водою, а потім прожарювали за температури 600 °C протягом 3 год. Наночастинки SnO_2 отримували шляхом розчинення $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ в дистильованій воді з подальшим доведенням до pH 2 додаванням лугу NaOH і гідротермальною обробкою за температури 150 °C протягом 2 год. Одержані наночастинки фільтрували, промивали і висушували за температури 70 °C. Гетероструктури SnO_2 NP/ TiO_2 NB синтезували шляхом диспергування нанострічок TiO_2 в дистильованій воді під дією УЗ та магнітного перемішування. Потім додавали водний розчин $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ до суспензії нанострічок. Змішані зразки далі піддавались гідротермальній обробці за температури 150 °C протягом 2 год з подальшим промиванням дистильованою водою і висушуванням за температури 70 °C. СЕМ- і ПЕМ-зображення одержаних гідротермальним методом гетероструктур $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ показано на рисунку 1.21 [31].

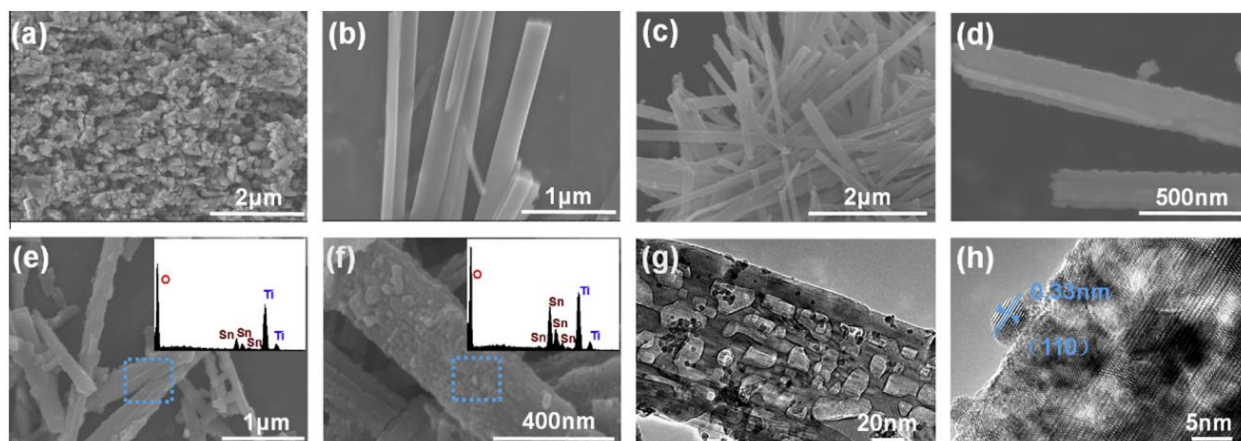


Рисунок 1.21 – СЕМ- і ПЕМ-зображення одержаних гідротермальним методом гетероструктур $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: а – наночастинки SnO_2 (СЕМ); б – нанострічки TiO_2 (СЕМ); с, d – нанострічки TiO_2 з грубою поверхнею (СЕМ); е – нанесені наночастинки SnO_2 на нанострічки TiO_2 (СЕМ); f – нанесені наночастинки SnO_2 на нанострічки TiO_2 з грубою поверхнею (СЕМ); g, h – нанесені наночастинки SnO_2 на нанострічки TiO_2 з грубою поверхнею (ПЕМ) [31].

СЕМ- та ПЕМ-зображення свідчать про те, що індивідуальні наночастинки SnO_2 мають розмір 100 нм, нанострічки TiO_2 мають ширину 200 нм, товщину 20-40 нм, довжину в декілька мікрометрів і гладку поверхню. Наночастинки SnO_2 , що входять до складу гетероструктур, мають розмір 4 нм. Дослідження показали, що гетероструктури SnO_2 NP/ TiO_2 NB та SnO_2 NP/ TiO_2 SNB мають кращі сенсорні властивості (вищі чутливість, селективність та менший час відгуку і відновлення) порівняно з індивідуальними оксидами металів (наночастинками SnO_2 і нанострічками TiO_2) [31].

Zhang, Zeng, Li, Miao & Chen синтезували одноступеневим гідротермальним методом за м'яких умов квіткоподібні структури стануму (IV) оксиду SnO_2 шляхом змішування стануму (IV) хлориду ($\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$), гідроксиду натрію (NaOH) та поліетиленгліколю (PEG) з дистильованою водою під час інтенсивного перемішування. Одержану суміш переносили у сталевий автоклав з тефлоновим реактором і проводили гідротермальну обробку за температури 180 °C протягом 24 год. Після того, як автоклав самочинно остигав до кімнатної температури, одержаний осад відокремлювали від розчину центрифугуванням, промивали тричі дистильованою водою та етанолом, після чого висушували за температури 60 °C

протягом 12 год [32]. СЕМ-зображення квіткоподібних структур SnO_2 , одержаних за різної тривалості гідротермальної обробки, наведено на рисунку 1.22.

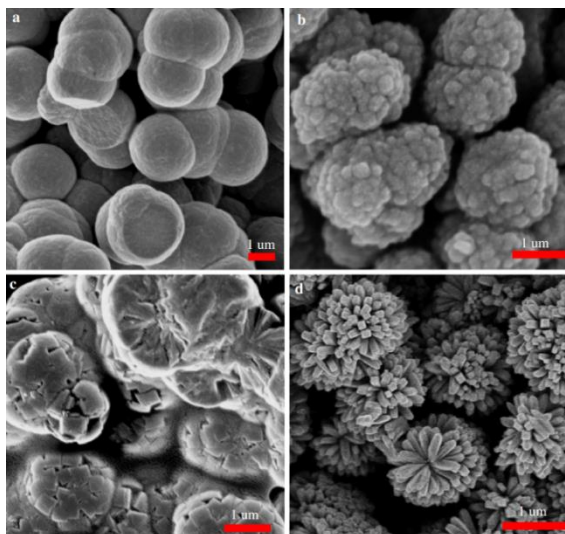


Рисунок 1.22 – СЕМ-зображення квіткоподібних структур SnO_2 , одержаних за різної тривалості гідротермальної обробки: а – протягом 6 годин; б – протягом 12 годин; с – протягом 18 годин; d – протягом 24 годин [32].

Наведені СЕМ-зображення демонструють процес утворення квіткоподібних структур SnO_2 . Видно, що морфологія частинок змінюється в залежності від тривалості гідротермальної обробки: за 6 годин реакційного часу утворюються наносфери з середнім діаметром 2 мкм; за 12 годин перебігу реакції на поверхні сфер з'являються маленькі аморфні наночастинки; через 18 годин від початку синтезу зі сфер починають формуватись стрижнеподібні наночастинки; за 24 години утворюються квіткоподібні структури SnO_2 з середнім діаметром 1 мкм, які складаються з численних нанострижнів довжиною 400 нм і шириною 50-100 нм. Автори відзначають високі сенсорні властивості синтезованих квіткоподібних структур стануму (IV) оксиду, досягнутих завдяки заданій морфології [32].

Saif et al. також вивчали вплив тривалості гідротермальної обробки на структурні, морфологічні та оптичні властивості титану (IV) оксиду TiO_2 , наночастинки якого синтезували шляхом додавання по краплях титану (IV) ізопропоксиду ($\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)]_4$) у водний розчин оцтової та нітратної кислоти за

pH 2,5 під час інтенсивного перемішування протягом 4 год. за температури 70-80 °C. Отриману суміш переносили у сталевий автоклав з тефлоновим реактором і витримували за температури 200 °C протягом 6, 12, 24 та 36 год. Після охолодження автоклаву до кімнатної температури одержаний осад промивали дистильованою водою та спиртом п'ять разів. Відмитий осад висушували за температури 80 °C і розмелювали для одержання зразків TiO_2 . Для порівняння також проводили синтез TiO_2 аналогічним чином, але замість гідротермальної обробки реакційну суміш прожарювали за температури 450 °C протягом 90 хв [33].

В результаті було одержано наночастинки титану (IV) оксиду анатазної модифікації із розміром кристалітів у діапазоні 10-30 нм, причому розмір кристалітів зростає зі збільшенням тривалості гідротермальної обробки [33]. На рисунку 1.23 наведено ПЕМ-зображення наночастинок TiO_2 , одержаних за різної тривалості гідротермальної обробки.

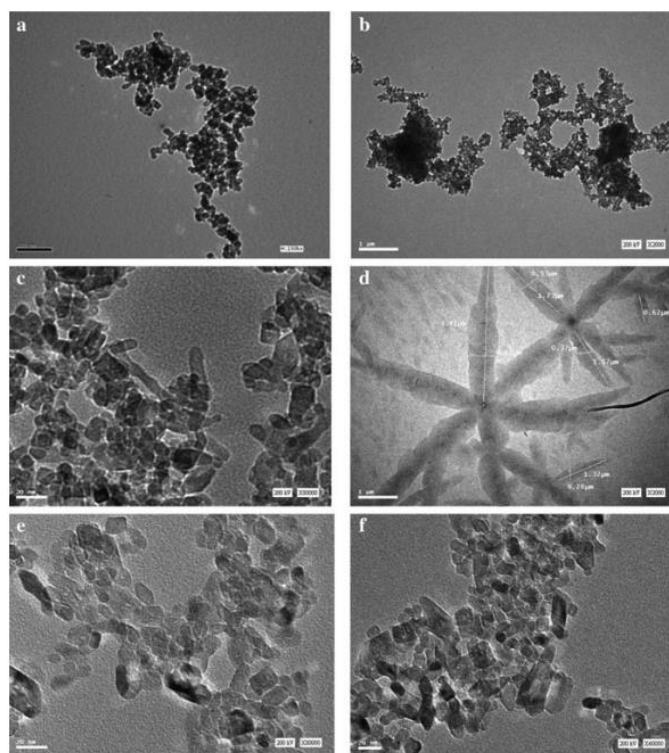


Рисунок 1.23 – ПЕМ-зображення наночастинок TiO_2 , одержаних за різної тривалості гідротермальної обробки: а – прожарювання замість гідротермальної обробки; б – протягом 6 годин; с – протягом 12 годин; д, е – протягом 24 годин; ф – протягом 36 годин [33].

ПЕМ-зображення демонструють, що зразок TiO_2 , одержаний без гідротермальної обробки являє собою рівномірні сферичні наночастинки; зразок TiO_2 , синтезований за гідротермальної обробки протягом 6 годин, складається з агрегованих сферичних наночастинок, а зразок титану (IV) оксиду, отриманий за умови продовження тривалості гідротермальної обробки до 12 годин, представлений структурами різної морфології (наносферами, нанострижнями, нанокубами). Після гідротермальної обробки протягом 24 годин переважною морфологічною структурою стають мікроквітки. Подальше збільшення часу гідротермальної обробки призводить до зникнення мікроквіток і формування суміші невеликих стрижнів і сфер. Фотокаталітичні дослідження показали, що найвищою фотоактивністю серед усіх синтезованих зразків володіє зразок титану (IV) оксиду, який був гідротермально оброблений протягом 24 годин, що дозволило його успішно використати для знебарвлення промислових стічних вод під дією сонячного випромінювання [33].

1.3.3 Метод хімічного осадження

Метод хімічного осадження є простим і універсальним методом отримання оксидів металів із заданими властивостями, використовуючі дешеві і нетоксичні вихідні реагенти. Цей метод синтезу полягає в утворенні осаду гідроксиду внаслідок додавання лужного розчину (наприклад, NaOH або NH_4OH) до вихідної речовини з наступним прожарюванням для кристалізування оксиду [17,34].

Bhattacharjee, Ahmaruzzaman, & Sinha синтезували наночастинки SnO_2 методом хімічного осадження шляхом обробки $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ реагентами, використовуючи амінокислоту (гліцин) в якості комплексоутворюючого агенту і поверхнево-активну речовину (додецилсульфат натрію) в якості стабілізуючого агенту. Реакційну суміш витримували при перемішуванні за температури 100°C протягом 4 год, в результаті чого було отримано світло-жовтий осад, який залишали на старіння на 24 год., центрифугували і промивали дистильованою

водою, після чого висушували за температури 60 °C і прожарювали за різних температур протягом 2 год [34]. ПЕМ-зображення одержаних методом хімічного осадження наночастинок SnO_2 наведено на рисунку 1.24.

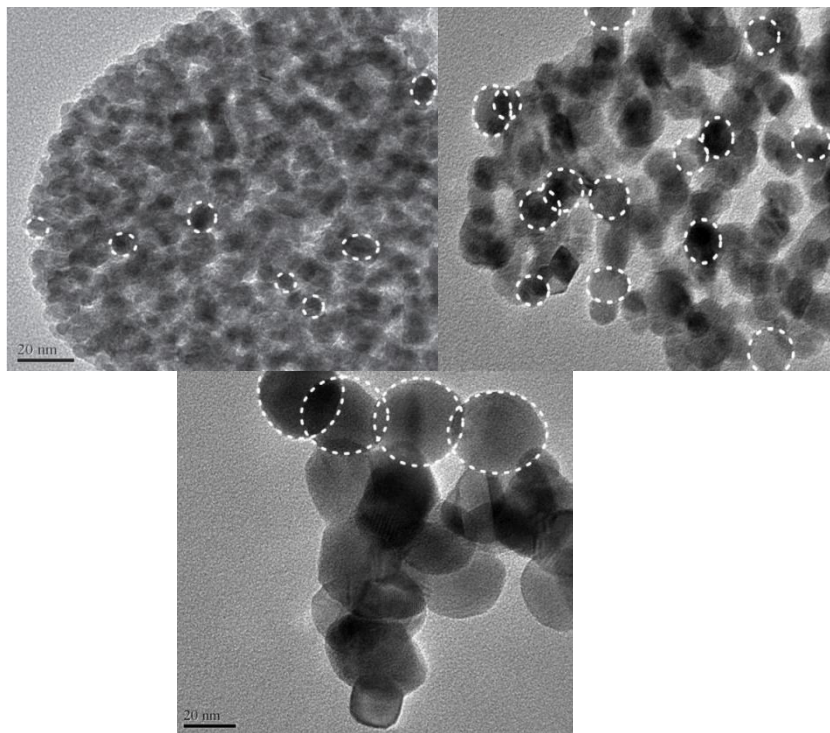


Рисунок 1.24 – ПЕМ-зображення одержаних методом хімічного осадження наночастинок SnO_2 , прожарених за температур 200 °C, 400 °C, 600 °C [34].

ПЕМ-зображення свідчать про одержання сферичних наночастинок SnO_2 , розмір кристалітів яких збільшується зі зростанням температури прожарювання (4,5 нм за температури 200 °C, 10 нм за температури 200 °C, 30 нм за температури 600 °C). Синтезовані наночастинок SnO_2 продемонстрували високу фотокаталітичну активність щодо деградації барвника метилового фіолетового під дією прямого сонячного випромінювання [34].

1.3.4 Електроспінінг (метод електричного формування хімічних волокон)

Електроспінінг є порівняно дешевою та легко застосованою технологією, що дозволяє синтезувати матеріали у вигляді волокон певної міцності і гнучкості у великих масштабах, і яка полягає у випорскуванні прекурсорів через голки з нержавіючої сталі при прикладанні високої напруги для отримання волокнистих сіток матеріалу на колекторі. Ця технологія дає можливість отримувати одновимірні (1D) нанорозмірні гетероструктури (нановолокна, нанотрубки, наноквітки) оксидів металів необхідного складу із заданою морфологією в залежності від типу обраного розчинника та його в'язкості, тиску пари та прикладеної напруги [16,35,36].

Zhang et al. синтезували методом електроспінінгу гетероструктурні нановолокна $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. Розчин для отримання нановолокон TiO_2 готували шляхом змішування необхідних кількостей полівінілпіролідону, етанолу, оцтової кислоти і титанату тетрабутилу $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ з наступною УЗ-обробкою для гомогенізації. Розчин для отримання нановолокон SnO_2 мав аналогічний склад, але замість титанату тетрабутилу використовували стануму (IV) хлорид SnCl_4 . Два отриманих розчини поміщали в два пластикові шприці, до голок прикладали постійний струм і напругу 12 кВ. Розчини прекурсорів постійно подавали насосами з витратою $2,5 \text{ см}^3/\text{год.}$, а отримані нановолокна збирали на сітці з тонкого дроту. Одержані сітки нановолокон потім були легко відокремлені від поверхні колектору за допомогою пінцету, після чого нановолокна було прожарено за температури 500°C протягом 2 год. для видалення органічних компонентів з метою отримання лише неорганічних композитних нановолокон. Також, було синтезовано нановолокна індивідуальних оксидів титану і стануму [35]. СЕМ-зображення одержаних електроспінінгом нановолокон представлено на рисунку 1.25.

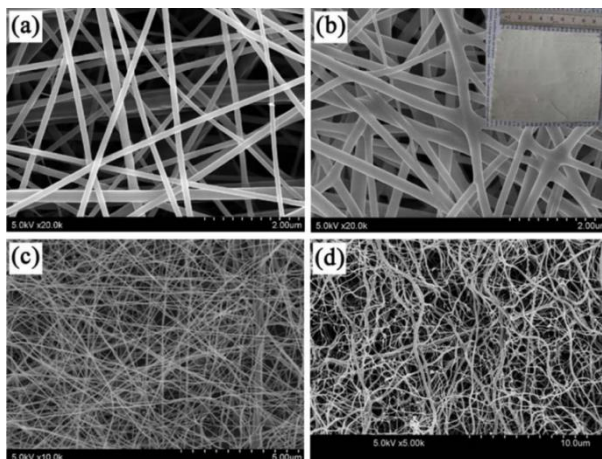


Рисунок 1.25 – СЕМ-зображення одержаних електроспінінгом нановолокон: а – нановолокна TiO_2 ; б – нановолокна $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$; в – нановолокна TiO_2 після прожарювання за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$; г – нановолокна $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ після прожарювання за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

СЕМ-зображення одержаних нановолокон свідчать, що отримані зразки сформували неткану сітку: нановолокна TiO_2 утворили випадкову структуру з середнім діаметром 140 нм , а композитні нановолокна утворили пошарову структуру з середнім діаметром 250 нм . Після прожарювання нановолокна індивідуального TiO_2 характеризуються однаковим розподілом діаметру, в той час як наноккомпозит характеризується двома різними діаметрами нановолокон через наявність оксидів титану і стануму. Одержані нановолокна $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ мають високий квантовий вихід і високу фотокаталітичну активність щодо деградації органічного барвника метиленового блакитного, яка перевищила фотокаталітичну активність комерційного зразка TiO_2 Evonik P25, нановолокон TiO_2 і нановолокон SnO_2 [35].

Gong et al. одержували наноккомпозитні фотоаноди, які складались з наночастинок TiO_2 і нановолокон SnO_2 , синтезованих методом електроспінінгу з подальшим прожарюванням, використовуючи такі прекурсори, як полівінілпіролідон (ПВП) і пентагідрат стануму (IV) хлориду $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні 1:1. Розчин для електроспінінгу готували шляхом змішування $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, ПВП, етанолу та диметилформаміду. Суміш прекурсорів подавали через голку з нержавіючої сталі за високої напруги 17 кВ з метою формування волокнистих нетканих сіток нановолокон на колекторі, які потім були прожарені

за температури 500 °C протягом 4 год. Для синтезу нанокompозитних фотоанодів використовували синтезовані нановолокна SnO_2 та наночастинки TiO_2 (P25, Degussa), змішані у масовому співвідношенні 1:1 з етилцелюлозою, α -терпінеолом і етанолом для формування пасти, яку потім наносили тонким шаром на субстрат, після чого зразок прожарювали 30 хв за температури 500 °C для утворення мезопоруватої плівки. Потім отриманий зразок занурювали в розчин TiCl_4 за температури 80 °C на 30 хв і прожарювали за температури 500 °C для формування блокуючого шару з TiO_2 товщиною в декілька нанометрів [36]. ПЕМ- та СЕМ-зображення одержаних електроспінінгом нановолокон SnO_2 та SnO_2 - TiO_2 наведено на рисунку 1.26.

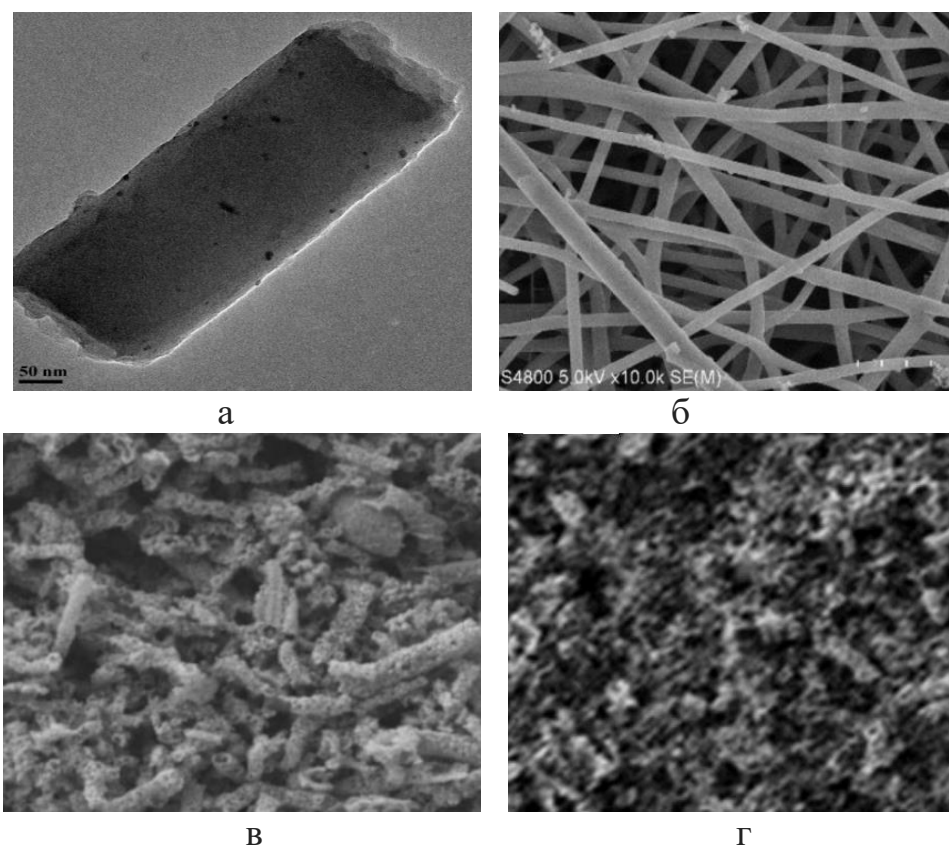


Рисунок 1.26 – ПЕМ- та СЕМ-зображення одержаних електроспінінгом нановолокон SnO_2 та SnO_2 - TiO_2 : а – ПЕМ-зображення нановолокон SnO_2 ; б – СЕМ-зображення нановолокон SnO_2 ; в – СЕМ-зображення нановолокон SnO_2 , нанесених на субстрат; г – СЕМ-зображення нановолокон композиту SnO_2 - TiO_2 , нанесених на субстрат [36].

ПЕМ- та СЕМ-зображення частинок свідчать про одержання нановолокон високої чистоти з рівномірною волокнистою морфологією і відокремленими один від одного волокнами. Середній діаметр нановолокон SnO_2 становить 6 нм. УЗ-обробка диспергувала великі нитки волокон зразка у хаотично розташовані короткі ниточки, з яких потім було зроблено пасту і нанесено на субстрат, що показано на рисунку 1.19 (в). Велика кількість пустот у плівці призвела до зменшення питомої площі поверхні, тому для збільшення питомої площі поверхні у нановолокна SnO_2 було введено наночастинки TiO_2 , і отримано плівки з компактною морфологією, що видно з рисунку 1.19 (г). Дослідження показали, що одержаний наноккомпозит $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ демонструє двократне покращення ефективності роботи синтезованого фотоаноду порівняно з фотоанодом, що складається з індивідуального SnO_2 [36].

1.3.5 Метод синтезу в багатоатомних спиртах

Метод синтезу в багатоатомних спиртах широко використовується для одержання наноструктурних матеріалів завдяки таким своїм перевагам, як порівняно низька вартість процесу, можливість контролю розміру частинок і кінетики реакції [37].

Ben, Mbarki, Bargougui, & Ammar використали метод синтезу в багатоатомних спиртах з різним ступенем гідролізу для отримання порошку наночастинок SnO_2 шляхом змішування пентагідрату стануму (IV) хлориду $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, діетиленгліколю, тригідрату натрію ацетату CH_3COONa і дистильованої води з подальшим нагріванням до температури 160°C і витримуванням протягом 7 год. Одержані осаді промивали дистильованою водою і етанолом та відокремлювали центрифугуванням, після чого сушили за температури 90°C і прожарювали за температури 700°C протягом 8 год [37]. ПЕМ- та СЕМ-зображення одержаних наночастинок SnO_2 представлено на рисунку 1.27.

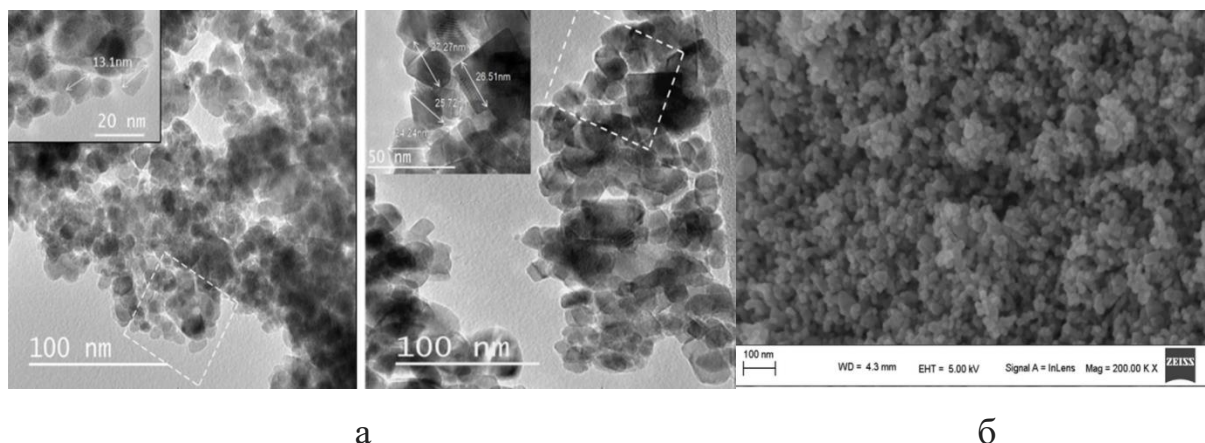


Рисунок 1.27 – ПЕМ-зображення (а) та СЕМ-зображення (б) одержаних наночастинок SnO_2 [37].

ПЕМ-зображення свідчать про одержання нанокристалічних сферичних частинок SnO_2 приблизно однакового розміру і форми, причому розмір кристалітів збільшується (10-26 нм) при збільшенні ступеня гідролізу. СЕМ-зображення свідчать про агрегування деяких частинок. Одержані зразки продемонстрували високі електричні, оптичні та сорбційні властивості, що робить їх придатними для використання у фотокаталізі та для сенсорних застосувань [37].

1.3.6 Метод механічного змішування

Метод механічного змішування є дешевим, безпечним, швидким і простим, а також дозволяє отримувати нанорозмірні оксиди металів [38].

Radecka одержали наноккомпозити $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ шляхом механічного змішування комерційних нанопорошків TiO_2 рутильної фази і SnO_2 за допомогою цирконієвих шарів в етанолі протягом 1 год. Склад отриманих композитів варіювався від 100 мол.% титану (IV) оксиду до 100 мол.% стануму (IV) оксиду. ПЕМ- і СЕМ-зображення одержаних наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ складу 50/50 мол.% представлено на рисунку 1.28 [38].

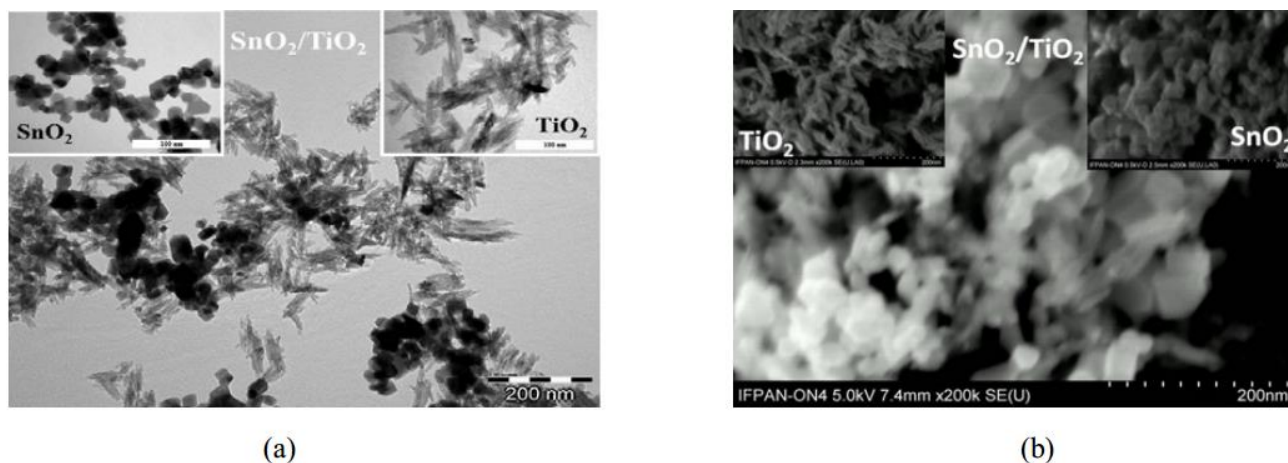


Рисунок 1.28 – ПЕМ-зображення (a) і СЕМ-зображення (b) одержаних нанокompозитів TiO_2 - SnO_2 складу 50/50 мол.% [38].

ПЕМ- і СЕМ-зображення свідчать про отримання нанокompозиту, який складається з окремих частинок TiO_2 і SnO_2 різної форми. Зі збільшенням вмісту TiO_2 у зразках збільшувалась питома площа поверхні (від 21,2 до 158,5 $\text{м}^2/\text{г}$) завдяки малому розміру частинок рутильної фази титану (IV) оксиду; зменшувався розмір кристалітів (від 28 до 8 нм). Синтезовані зразки демонструють сенсорні властивості (висока чутливість, стабільний і відтворюваний відгук сенсора) щодо детектування водню за відносно низької температури (400 °C) [38].

1.3.7 Полумєневий синтез

Полумєневий синтез – це унікальний, простий і недорогий процес отримання наноструктурних частинок, який відбувається у полумєневому реакторі, що складається з дозатора реагентів, системи доставки реагентів і пристрою накопичення отриманих частинок продукту. Також використовується пальник, який може складатись з декількох концентричних трубок для сумісного і одночасного подавання різних газів. Під час синтезу утворюються мікроскопічні краплі (аерозоль) рідкого прекурсору внаслідок його атомізації, які розбризкуються на нагріту поверхню субстрату за допомогою аерозольного або

ультразвукового розпилювання з наступним випаровуванням розчинника і конденсацією розчинених речовин на колекторі, що хімічно реагують між собою з утворенням продукту. В методі полуменевого синтезу температура субстрату, природа газів, геометричні параметри реактору, початковий розмір крапель прекурсору та його концентрація є головними чинниками, що впливають на розмір одержуваних частинок продукту і визначають його властивості та морфологію поверхні [4,16,17].

Akurati et al. одержали наноккомпозит $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ шляхом полуменевого синтезу за допомогою дифузійного полум'я, яке складалось з кисню, азоту і метану, за атмосферного тиску. Прекурсорами були титану тетраізопропоксид $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ і стануму тетраетил $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. Синтезовані частинки наноккомпозиту накопичували на волоконному фільтрі з боросилікатного скла [4]. ПЕМ-зображення одержаних полуменевим синтезом індивідуальних оксидів SnO_2 і TiO_2 представлено на рисунку 1.29. ПЕМ-зображення одержаних полуменевим синтезом наноккомпозитів $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ представлено на рисунку 1.30.

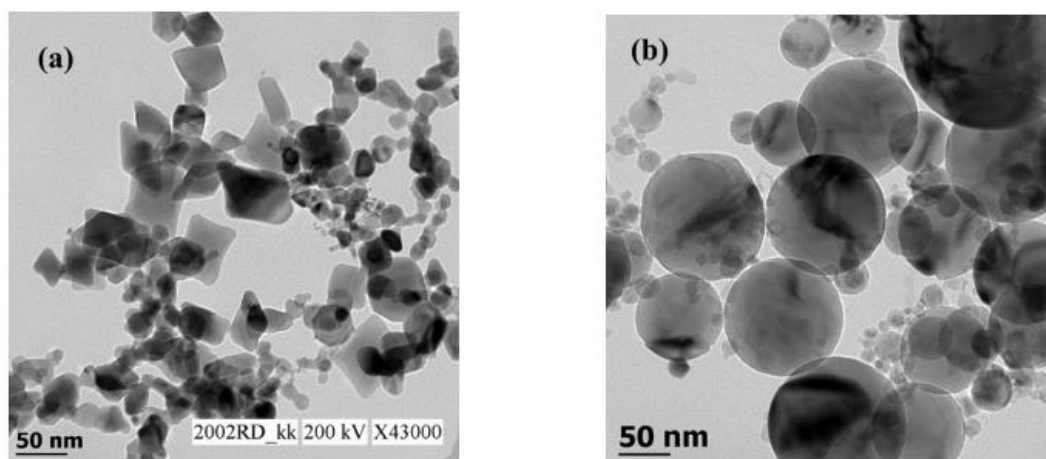


Рисунок 1.29 – ПЕМ-зображення одержаних полуменевим синтезом індивідуальних оксидів SnO_2 (a) і TiO_2 (b) [4].

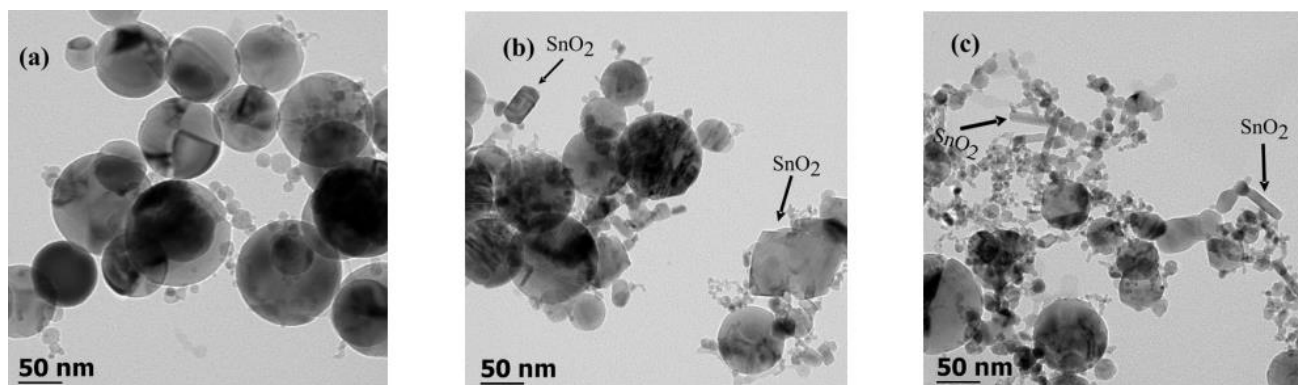


Рисунок 1.30 – ПЕМ-зображення одержаних полумєнєвим синтезом нанокмполїтїв $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$: а – Ti:Sn у співвідношенні 28,3:1; б – Ti:Sn у співвідношенні 9:1; с – Ti:Sn у співвідношенні 7:1 [4].

ПЕМ-зображення свідчать про різну морфологію титану (IV) оксиду (сферичні частинки) і стануму (IV) оксиду (багатогранні частинки). У складі нанокмполїту SnO_2 сформувався у вигляді сегрегованої фази всередині частинок TiO_2 , тобто відбулась повне розчинення одного оксиду в іншому у твердій фазі. Фотокаталітична активність одержаних наночастинок тестувалась на деградації метиленового блакитного. Виявилось, що фотокаталітична активність частинок нанокмполїту $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ вища, ніж чистого TiO_2 , отриманого аналогічним способом, причому максимальну активність мав зразок із вмістом SnO_2 21 % [4].

Zakrzewska & Radecka також одержали за допомогою полумєнєвого синтезу нанопорошки TiO_2 і кмполїту $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, використовуючи в якості прекурсорів титану диїзопропоксид та/або титану ізопропоксид і стануму тетраметил. Отримані наночастинок були прожарені за температури 700 °C [39]. ПЕМ- і СЕМ-зображення наночастинок TiO_2 та нанокмполїту $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ представлено на рисунку 1.31.

ПЕМ- і СЕМ-зображення свідчать про одержання сферичних наночастинок, що складаються з менших кристалітів, а також про наявність процесів агрегування частинок. Прожарювання зразку чистого TiO_2 призводить до перетворення анатазу на рутил і збільшення розміру кристалітів (розмір анатазу збільшився з 20 нм до 37 нм; розмір рутилу збільшився з 16 нм до 57 нм). Також можна побачити, що навіть невелика кількість SnO_2 у складі кмполїту

призводить до значної зміни і перебудови кристалічної структури. Дослідження показали, що зразок TiO_2 з переважаючим вмістом рутилу має кращі сенсорні властивості, ніж ті, в яких переважає фаза анатазу, але найкращі сенсорні властивості серед усіх синтезованих зразків демонструє наноккомпозит SnO_2 - TiO_2 [39].

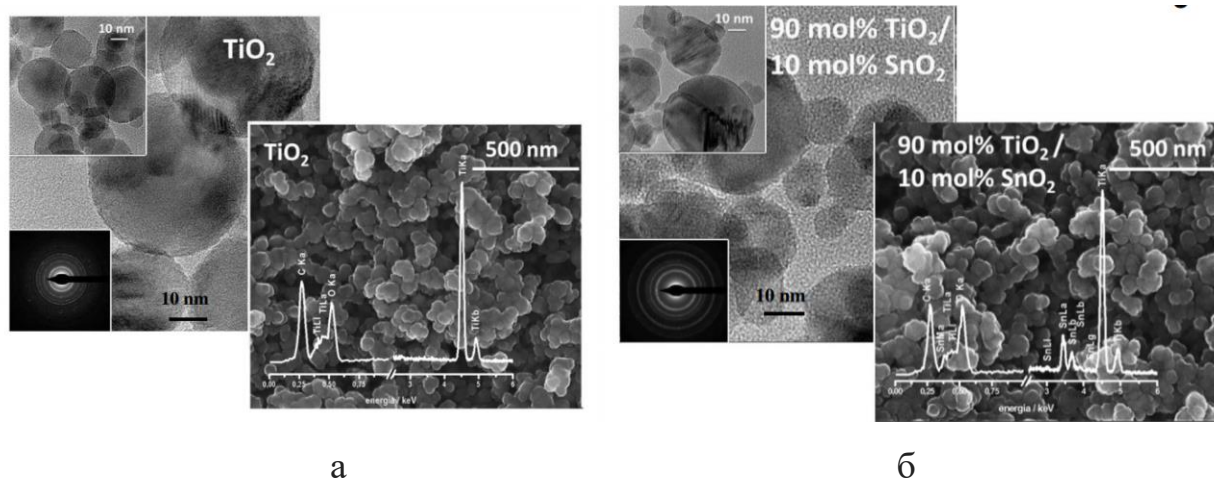


Рисунок 1.31 – ПЕМ- і СЕМ-зображення наночастинок TiO_2 (а) та наноккомпозиту SnO_2 - TiO_2 (б) [39].

1.3.8 Комбіновані методи

Поєднання різних методів синтезу наночастинок дозволяє використовувати переваги окремих методів, наприклад, отримувати наноккомпозити з відомим і контрольованим хімічним і фазовим складом, а також з різним і різноманітним розміром частинок [40].

Marzec & Zbigniew отримали наноккомпозити SnO_2 - TiO_2 шляхом складного, модифікованого золь-гель методу у поєднанні з гідротермальною обробкою. На першому етапі нанокристалічний титану (IV) оксид був синтезований золь-гель методом при змішуванні титану (IV) ізопропанолу, ізопропанолу, хлоридної та оцтової кислот та дистильованої води з подальшим перемішуванням протягом 1 год. за кімнатної температури. Отримані гелі висушували за температури 115°C

протягом 18 год. і прожарювали протягом 2 год. за температур 400 °С, 450 °С, 500 °С, 540 °С і 560 °С. Отримані зразки TiO_2 були розмелені у ступці. Для отримання нанокompозитів з різним масовим вмістом SnO_2 і TiO_2 використовували зразок TiO_2 , отриманий за температури прожарювання 540 °С. Наночастинки SnO_2 вводили в композит шляхом гідротермальної обробки гелю. На першому етапі готували колоїдний розчин обраного зразка TiO_2 у водному розчині аміаку, а потім додавали необхідну кількість прекурсору SnCl_4 . Суспензію переносили в автоклав для гідротермальної обробки за три температурні цикли (195 хв при 160 °С, 60 хв при 170 °С, 1350 хв при 180 °С) за умови постійного перемішування. Потім суспензії декілька разів промивали дистильованою водою, фільтрували та висушували до сталої маси за температури 115 °С [40]. Висушені порошки розмелювали у ступці. ПЕМ-зображення наночастинок TiO_2 та нанокompозитів $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ наведено на рисунку 1.32.

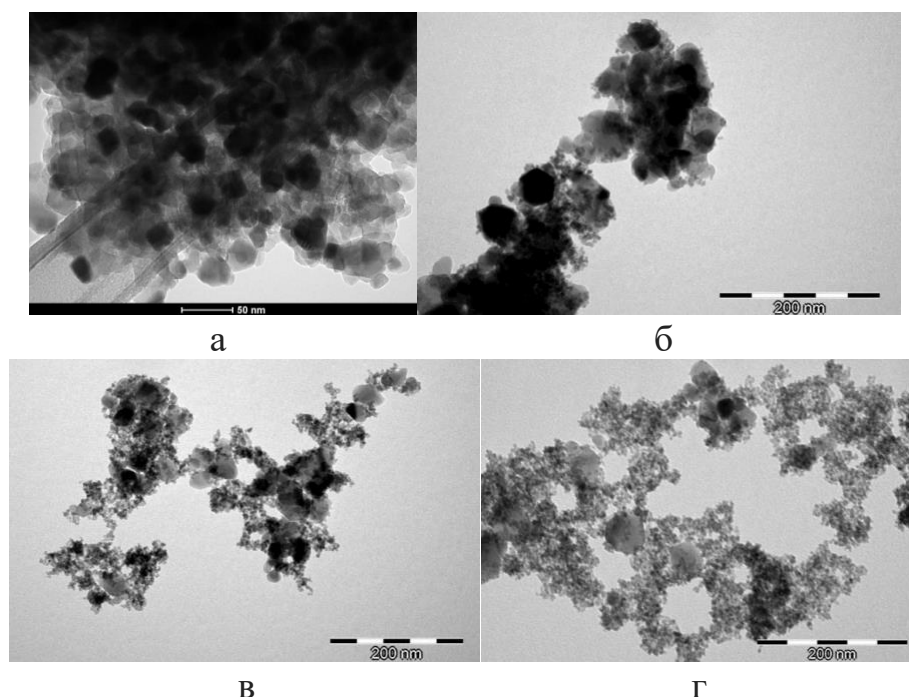


Рисунок 1.32 – ПЕМ-зображення наночастинок TiO_2 , прожарених за температури 540 °С (а) та нанокompозитів $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (б, в, г) [40].

З ПЕМ-зображення зразка чистого TiO_2 видно, що одержані наночастинки мають розмір кристалітів близько 40 нм. Також можна спостерігати невеликий

ступінь агрегування частинок. ПЕМ-зображення нанокompозитів $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ демонструють наявність частинок різного розміру, які розташовані дуже різноманітно: деякі нанорозмірні частинки SnO_2 знаходяться на поверхні декількох нанорозмірних дещо агломерованих частинок TiO_2 . Нанокompозит $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ характеризується чіткою структурою, яка складається зі скелету з більших частинок TiO_2 анатазу, вкритого меншими за розміром частинками SnO_2 , а також великою питомою площею поверхні, яка зростає зі збільшенням вмісту SnO_2 , і виявляє високі сенсорні властивості порівняно з наночастинками індивідуальних оксидів металів [40].

Huang et al. синтезували частинки нанокompозиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ із Ti:Sn у співвідношенні 3:1 різними методами: золь-гель методом, методом співосадження, гідротермальним та комбінованими (золь-гідротермальним і методом співосадження з подальшою гідротермальною обробкою) і саме шляхом поєднання золь-гель методу з гідротермальним одержали зразки з найвищою каталітичною активністю. Синтез проводили змішуванням титану (IV) буюксида $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ з абсолютованим етанолом та оцтовою кислотою під час інтенсивного перемішування за кімнатної температури протягом 20 хв. Після цього до одержаного розчину додавали по краплях нітратну кислоту для досягнення рН 3 і дистильовану воду для перебігу гідролізу, після чого розчин перемішували протягом 10 хв і залишали для старіння на 30 хв, внаслідок чого отримували золь. До нього додавали суміш стануму (IV) хлориду $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ і води під час інтенсивного перемішування. Одержаний розчин залишали для старіння на 24 год для повного перебігу реакцій, після чого переносили в сталевий автоклав з тефлоновим реактором для проведення гідротермальної обробки за температури 180°C протягом 24 год. Одержаний осад відфільтровували, промивали дистильованою водою і абсолютованим етанолом декілька разів, після чого сушили за температури 60°C і прожарювали за температури 550°C протягом 4 год [5]. СЕМ-зображення наночастинок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаних золь-гідротермальним методом, наведено на рисунку 1.33.

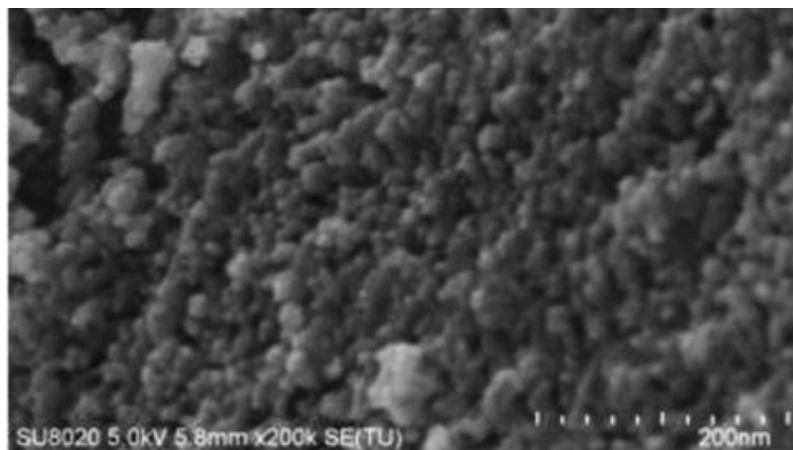


Рисунок 1.33 – СЕМ-зображення наночастинок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаних золь-гідротермальним методом [5].

СЕМ-зображення демонструє, що зразок складається з агрегованих кристалічних рівномірних частинок приблизно однакового розміру з мінімальною кількістю дефектів. Було визначено, що всі зразки, отримані вищезазначеними методами, є твердими розчинами, що утворились внаслідок впровадження йонів Sn^{4+} у кристалічну решітку титану (IV) оксиду, але зразок, синтезований саме золь-гідротермальним методом має найвищу фотокаталітичну активність відносно метиленового блакитного завдяки більш досконалій морфології поверхні [5].

Автори додатково вивчали вплив ефектів впровадження йонів Sn^{4+} у кристалічну решітку титану (IV) оксиду та співіснування різних фаз у твердому розчині $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаного комбінованим золь-гідротермальним методом, на його фотокаталітичні властивості. Синтез зразків проводили із різним молярним співвідношенням титану та стануму аналогічно попереднім дослідженням, як описано в роботі [5] з тією відмінністю, що зразки не прожарювали. На рисунку 1.34 наведено ПЕМ-зображення наночастинок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаних золь-гідротермальним методом [11].

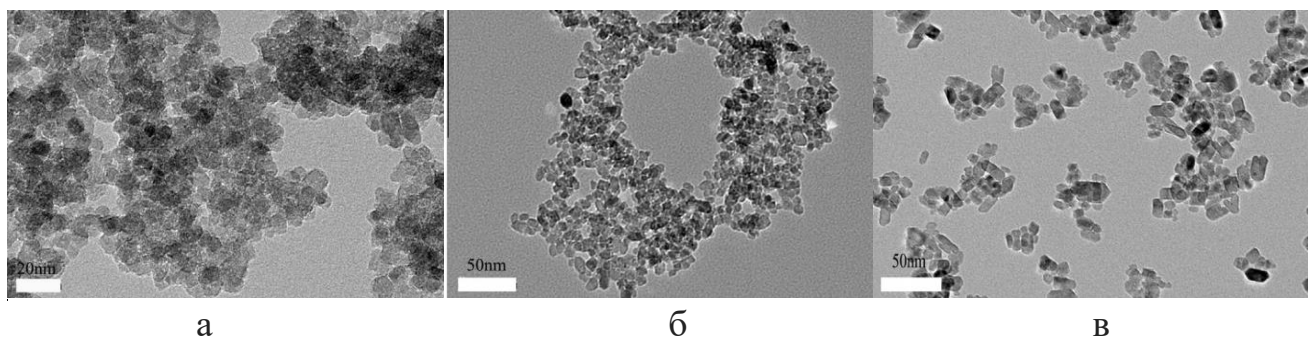


Рисунок 1.34 – ПЕМ-зображення наночастинок $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаних золь-гідротермальним методом: а – чистий TiO_2 анатазної фази; б – композит $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ анатазно-рутильної модифікації (Ti:Sn у співвідношенні 60:1); в – твердий розчин $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ рутильного типу (Ti:Sn у співвідношенні 3:1) [11].

ПЕМ-зображення свідчать про одержання наночастинок розміром 6-12 нм, розмір яких зростає зі збільшенням вмісту SnO_2 у зразку. Крім того, дослідження показали, що зі збільшенням вмісту SnO_2 у зразках зменшується питома площа поверхні від 166,1 до 46,4 $\text{м}^2/\text{г}$ і вміст фази анатазу. Фотокаталітичні експерименти довели, що вищою фотоактивністю відносно метиленового блакитного порівняно з комерційним зразком TiO_2 P25, індивідуальним оксидом TiO_2 анатазної модифікації та механічною сумішшю TiO_2 та SnO_2 володіє зразок композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ (Ti:Sn у співвідношенні 60:1), який складається з анатазної та рутильної фаз. Автори пояснюють це позитивним ефектом від впровадження іонів стануму Sn^{4+} в кристалічну решітку титану (IV) оксиду і від взаємодії між фазами анатазу і рутилу, а також великою питомою площею поверхні і малим розміром частинок отриманого зразка [11].

1.3.9 Екологічні методи синтезу

Екологічні методи передбачають проведення синтезу хімічних сполук без використання токсичних для навколишнього середовища і здоров'я людини речовин. Ще однією перевагою таких методів є їхня дешевизна [41].

Elango & Roopan здійснили зелений синтез наночастинок SnO_2 за допомогою метанольного екстракту, отриманого з цифомандри бурячної або тамарильйо (*Cyphomandra betacea*, *C. betacea*). Безпосередній синтез наночастинок проводили шляхом змішування стануму (II) хлориду SnCl_2 і розчину рослинного екстракту з подальшим витримуванням за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год., центрифугуванням і прожарюванням за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год [41]. СЕМ-зображення одержаних наночастинок SnO_2 представлено на рисунку 1.35.

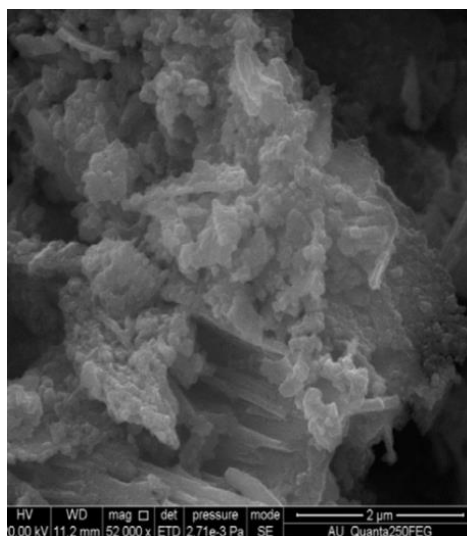


Рисунок 1.35 – СЕМ-зображення одержаних наночастинок SnO_2 [41].

СЕМ-зображення свідчить про утворення кластерів наночастинок кристалічної будови з гострими кінцями. Одержаний SnO_2 має форму паличок з середнім розміром частинок 21 нм. Дослідження показали, що синтезований зразок SnO_2 має високу фотокаталітичну активність щодо деградації органічного барвника метиленового блакитного [41].

Висновки

Зважаючи на те, що кінетика гетерогенного фотокаталізу залежить не тільки від технологічних параметрів процесу (кількості фотокаталізатора, довжини УФ-випромінювання, початкової концентрації і типу органічного полютанта, температури, рН, перемішування, наявності неорганічних солей та металів), але й від власних властивостей фотокаталізатора, головним чином, від стану його поверхні, кристалічної структури та морфології, то для ефективного застосування титану (IV) оксиду в якості фотокаталізатора необхідно синтезувати наноструктурні композити на його основі $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ із розвиненою поверхнею і максимально вузькою шириною забороненої зони таким методом, що дозволяє контролювати кінцеві параметри одержуваного матеріалу. При цьому, привабливими є саме прості методи синтезу, із використанням дешевих та доступних нетоксичних реагентів.

Аналізуючи різноманітні методи синтезу, було визначено, що такі методи, як полумєневий та механічний синтез не дають можливості контролювати розмір частинок та їхній взаємний розподіл, а також фазовий склад одержуваних композитів. Метод співосадження є дуже складним і характеризується перебігом багатьох побічних реакцій.

Найпривабливішими виявляються такі універсальні і прості методи, як золь-гель та гідротермальний, які дозволяють за невисоких температур одержувати наночастинки різної морфології з контрольованим хімічним і фазовим складом. Причому, гідротермальний метод є більш доцільним, адже не потребує подальшого прожарювання частинок за високої температури, що може призвести до їхнього спікання та розтріскування.

2 МАТЕРІАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали

2.1.1 Вихідні реагенти

Титану (IV) хлорид (TiCl_4) – безбарвна прозора рідина, що димить на повітрі. Характеристику титану (IV) хлориду наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика титану (IV) хлориду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	189,71
Температура кипіння	°C	136,35
Температура плавлення	°C	– 24,1
Густина при 20 °C	г/см ³	1,727

Стануму (IV) хлорид (SnCl_4) – безбарвна (іноді жовтувата) рідина, що димить на повітрі. Характеристику стануму (IV) хлориду наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристика стануму (IV) хлориду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	260,522
Температура кипіння	°C	112,0
Температура плавлення	°C	– 33,0
Густина при 20 °C	г/см ³	2,226

Титану (IV) ізопропоксид ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) – безбарвна (іноді жовтувата) рідина. Характеристику титану (IV) ізопропоксиду наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристика титану (IV) ізопропоксиду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	284,22
Температура кипіння	°C	232
Температура плавлення	°C	17,0
Густина при 20 °C	г/см ³	0,96

У роботі використовувався титану (IV) ізопропоксид Titanium (IV) isopropoxide 98+% виробництва ACROS ORGANICS, Китай.

Стануму (IV) ізопропоксид ($C_{12}H_{28}O_4Sn$) – безбарвна (іноді жовтувата) рідина. Характеристику стануму (IV) ізопропоксиду наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристика стануму (IV) ізопропоксиду [43]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	355,06
Температура кипіння	°C	82,7
Густина при 20 °C	г/см ³	0,84

У роботі використовувався стануму (IV) ізопропоксид Tin (IV) isopropoxide, 99% (metal basis), 10% w/v in isopropanol виробництва Alfa Aesar (ThermoFisher SCIENTIFIC), США.

Н-бутиловий спирт (C_4H_9OH) – безбарвна в'язкувата рідина. Характеристику н-бутилового спирту наведено в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Характеристика н-бутилового спирту [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	74,12
Температура кипіння	°C	117,25
Температура плавлення	°C	– 89,53
Густина при 20 °C	г/см ³	0,81
Розчинність у воді при 20 °C	г/100 см ³	7,236
Температура кипіння азеотропу з водою	°C	97,7
Вміст спирту у складі азеотропу	% мас.	42,5

Ізопропіловий спирт (C_3H_7OH) – прозора безбарвна рідина з різким запахом. Характеристику н-бутилового спирту наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Характеристика ізопропілового спирту [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	60,09
Температура кипіння	°C	82,4
Температура плавлення	°C	– 89,5
Густина при 20 °C	г/см ³	0,7851
Температура кипіння азеотропу з водою	°C	80,37
Вміст спирту у складі азеотропу	% мас.	87,7

Нітратна кислота (HNO_3) – прозора безбарвна рідина, що димить на повітрі. Характеристику нітратної кислоти наведено в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Характеристика нітратної кислоти [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	63,012
Температура кипіння	°C	82,6
Температура плавлення	°C	– 41,59
Густина при 20 °C	г/см ³	1,513
Температура кипіння азеотропу з водою	°C	120,7
Вміст кислоти у складі азеотропу	% мас.	68,4

У роботі використовувалась нітратна кислота з концентрацією 65 % мас. виробництва Lachema, Чехія.

Дистильована вода (H_2O) – прозора безбарвна рідина без смаку і запаху. Характеристику дистильованої води наведено в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Характеристика дистильованої води [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	18,020
Температура кипіння	°C	100,0
Температура плавлення	°C	0,0
Густина при 20 °C	г/см ³	0,9982
Електропровідність при 20 °C	мкСм/м	5

2.1.2 Допоміжні матеріали

Етиловий спирт (C_2H_5OH) – безбарвна летка легкозаймиста рідина з характерним запахом. Характеристику етилового спирту наведено в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Характеристика етилового спирту [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	46,069
Температура кипіння	°C	78,4
Температура плавлення	°C	– 114,3
Густина при 20 °C	г/см ³	0,7893
Температура кипіння азеотропну з водою	°C	78,15
Вміст спирту у складі азеотропу	% мас.	95,6

Металевий магній (Mg) – легкий ковкий сріблясто-білий метал. Характеристику магнію наведено в таблиці 2.10.

Таблиця 2.10 – Характеристика металевого магнію [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	24,305
Температура кипіння	°C	1090
Температура плавлення	°C	650
Густина при 20 °C	г/см ³	1,738
Теплопровідність при 20 °C	Вт/(м·К)	156

Кальцію оксид (CaO) – біла кристалічна речовина. Характеристику кальцію оксиду наведено в таблиці 2.11.

Таблиця 2.11 – Характеристика кальцію оксиду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	56,077
Температура кипіння	°C	2850
Температура плавлення	°C	2570
Густина при 20 °C	г/см ³	3,37

Калію бромід (KBr) – безбарвна кристалічна речовина. Характеристику калію броміду наведено в таблиці 2.12.

Таблиця 2.12 – Характеристика калію броміду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	119,002
Температура кипіння	°C	1435
Температура плавлення	°C	734
Густина при 20 °C	г/см ³	2,75
Розчинність у воді при 0 °C	г/100 см ³	53,5
Розчинність у воді при 20 °C	г/100 см ³	65,2

Азот (N₂) – хімічно малоактивний газ без запаху, кольору і смаку. Характеристику азоту наведено в таблиці 2.13.

Таблиця 2.13 – Характеристика азоту [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	28,013
Температура кипіння	°C	–195,75
Температура плавлення	°C	–209,86
Густина при 20 °C	г/см ³	0,001251
Густина при T _{кип}	г/см ³	0,808
Розчинність у воді при 0 °C	г/100 см ³	0,00294
Розчинність у воді при 20 °C	г/100 см ³	0,00193

Натрію хлорид (NaCl) – безбарвна кристалічна речовина. Характеристику натрію хлориду наведено в таблиці 2.14.

Таблиця 2.14 – Характеристика натрію хлориду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	58,443
Температура кипіння	°C	1465
Температура плавлення	°C	808,8
Густина при 20 °C	г/см ³	2,165
Розчинність у воді при 0 °C	г/100 см ³	35,6
Розчинність у воді при 20 °C	г/100 см ³	35,9

Хлоридна кислота (HCl) – розчин хлороводню (HCl) у воді; безбарвна, прозора, їдка рідина із різким запахом, що димить на повітрі. Характеристику хлоридної кислоти наведено в таблиці 2.15.

Таблиця 2.15 – Характеристика хлоридної кислоти [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	36,46
Максимальна концентрація при 20 °С	% мас.	37
Температура кипіння	°С	48
Температура плавлення	°С	–30
Густина при 20 °С	г/см ³	1,19
Температура кипіння азеотропу з водою	°С	109,7
Вміст кислоти у складі азеотропу	% мас.	20,2

Натрію гідроксид (NaOH) – біла, непрозора, дуже гігроскопічна кристалічна речовина. Характеристику натрію гідроксиду наведено в таблиці 2.16.

Таблиця 2.16 – Характеристика натрію гідроксиду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	39,997
Температура кипіння	°С	1403
Температура плавлення	°С	323
Густина при 20 °С	г/см ³	2,13
Розчинність у воді при 0 °С	г/100 см ³	41,8
Розчинність у воді при 20 °С	г/100 см ³	108,7

Метиленовий блакитний (C₁₆H₁₈ClN₃S) – темно-зелена кристалічна речовина з бронзовим блиском; органічний барвник, що використовується для тестування сорбентів. Характеристику метиленового блакитного наведено в таблиці 2.17.

Таблиця 2.17 – Характеристика метиленового блакитного [43]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	319,85
Температура плавлення	°С	100-110
Розчинність у воді при 20 °С	г/100 см ³	4,36
Найбільший лінійний розмір молекули (характеристичний)	нм	1,33

На рисунку 2.1 наведено структурну формулу молекули метиленового блакитного.

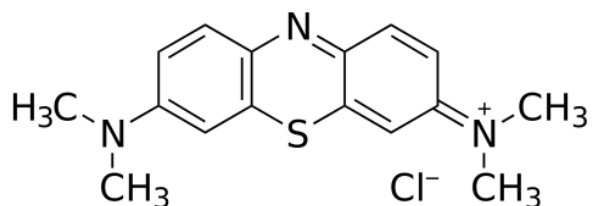


Рисунок 2.1 – Структурна формула молекули метиленового блакитного [44].

3D-модель молекули барвника метиленового блакитного, побудовану із використанням програмного забезпечення HyperChem, наведено на рисунку 2.2.

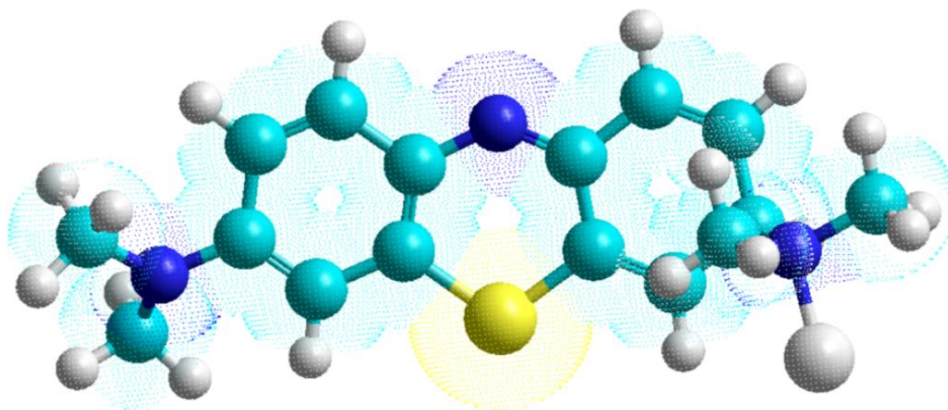


Рисунок 2.2 – 3D-модель молекули барвника метиленового блакитного.

AEROXIDE[®] TiO₂ P25 – комерційний високодисперсний титану (IV) оксид виробництва EVONIK INDUSTRIES (Німеччина). Характеристику AEROXIDE[®] TiO₂ P25 наведено в таблиці 2.18.

AEROXIDE[®] TiO₂ P90 – комерційний високодисперсний титану (IV) оксид виробництва EVONIK INDUSTRIES (Німеччина). Характеристику AEROXIDE[®] TiO₂ P90 наведено в таблиці 2.19.

Таблиця 2.18 – Характеристика AEROXIDE® TiO₂ P25 [45]

Показник	Розмірність	Величина
Питома площа поверхні	м ² /г	35-65
Величина рН у 4 %-вому розчині	-	3,5-4,5
Вміст TiO ₂	%	≥ 99,5
Вміст Al ₂ O ₃	%	≤ 0,3
Вміст SiO ₂	%	≤ 0,2
Вміст Fe ₂ O ₃	%	≤ 0,01
Вміст HCl	%	≤ 0,3

Таблиця 2.19 – Характеристика AEROXIDE® TiO₂ P90 [45]

Показник	Розмірність	Величина
Питома площа поверхні	м ² /г	70-110
Величина рН у 4 %-вому розчині	-	3,2-4,5
Вміст TiO ₂	%	≥ 99,5
Вміст Al ₂ O ₃	%	≤ 0,3
Вміст SiO ₂	%	≤ 0,2
Вміст Fe ₂ O ₃	%	≤ 0,01
Вміст HCl	%	≤ 0,3

2.1.3 Продукти синтезу

Титану (IV) оксид (TiO₂) – безбарвна кристалічна речовина, що в роздробленому стані являє собою білий порошок. Характеристику титану (IV) оксиду наведено в таблиці 2.20.

Таблиця 2.20 – Характеристика титану (IV) оксиду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	79,866
Температура кипіння	°C	2972
Температура плавлення	°C	1843
Густина рутилу при 20 °C	г/см ³	4,235
Густина анатазу при 20 °C	г/см ³	4,05
Густина брукіту при 20 °C	г/см ³	4,1

Стануму (IV) оксид (SnO₂) – безбарвна кристалічна речовина, що в роздробленому стані являє собою білий порошок. Характеристику стануму (IV) оксиду наведено в таблиці 2.21.

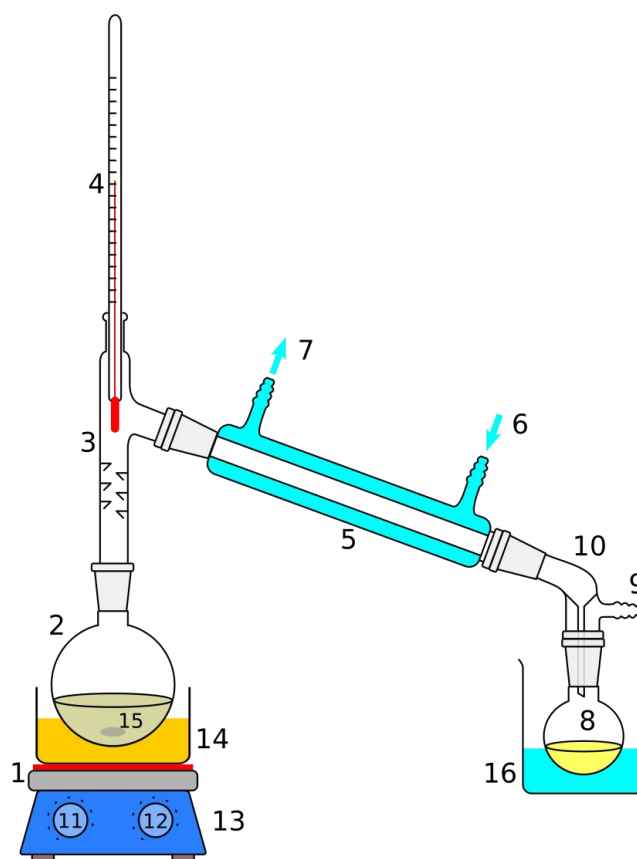
Таблиця 2.21 – Характеристика стануму (IV) оксиду [42]

Показник	Розмірність	Величина
Молярна маса	г/моль	150,71
Температура кипіння	°C	2500
Температура плавлення	°C	2000
Густина при 20 °C	г/см ³	7,01

2.2 Експериментальні методики синтезу

2.2.1 Підготовка до синтезу. Абсолютування спирту

Для одержання безводного спирту було проведено його абсолютування наступним чином: спочатку у круглодонну колбу об'ємом 2 дм³ наливали 1 дм³ спирту, який необхідно було осушити, додавали 30 г свіжопрожареного у муфельній печі за температури 600 °C протягом 4 годин кальцію оксиду CaO і кип'ятили протягом 4 годин зі зворотним холодильником. Далі у колбу додавали 10 г стружки металевого магнію Mg і кип'ятили протягом 2 годин, після чого проводили фракційну перегонку за допомогою установки для перегонки, представленої на рисунку 2.3 [46,47].



1 – нагрівальний елемент; 2 – круглодонна колба (перегонний куб); 3 – дефлегматор; 4 – термометр; 5 – прямий холодильник Лібіха; 6 – підведення охолоджувальної води; 7 – відведення охолоджувальної води; 8 – приймальна колба; 9 – газовідвідна трубка; 10 – алонж; 11 – регулятор температури нагрівального елемента; 12 – регулятор швидкості перемішування; 13 – магнітний перемішувач-нагрівач; 14 – нагрівальна баня; 15 – магнітна мішалка; 16 – охолоджувальна ванна

Рисунок 2.3 – Установа для перегонки [48].

Фракційна перегонка відбувалась наступним чином: спирт, що знаходився у круглодонній колбі 2, нагрівали до температури кипіння за допомогою нагрівального елемента 1. Пара, що утворювалась, проходила через дефлегматор 3 і холодильник 5, охолоджувалась і конденсувалась, утворюючи очищений від домішок дистилят, який збирали у приймальній колбі 8. Фракційна перегонка спирту полягала у розділенні рідин, що киплять за різної температури. При зростанні температури, яку спостерігали за допомогою термометра 4, змінювали приймальну колбу, отримуючи ряд фракцій дистиляту, однією з яких був безводний спирт.

2.2.2 Синтез нанокompозитів TiO_2 гідролітичним методом

Синтез титану (IV) оксиду проводили гідролізом прекурсору титану (IV) оксиду, отриманого перегонкою за допомогою установки для перегонки (рисунок 2.3) розчину титану (IV) хлориду в абсолютизований бутиловий спирт, у воді. Суміш при інтенсивному перемішуванні нагрівали до температури $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримували протягом 40 хвилин для осадження титану (IV) оксиду. Потім одержану суміш висушували при температурі $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 6 годин [49,50].

Перший зразок TiO_2 отримували гідролізом прекурсору титану (IV) оксиду у воді у відношенні 1:5 у перерахунку на чистий титан. Зразки 2 і 3 отримували аналогічним чином із співвідношенням прекурсору титану (IV) оксиду і води 1:7,5 та 1:10, відповідно. Зразок 4 отримували гідролізом прекурсору титану (IV) оксиду у воді у відношенні 1:10 у перерахунку на чистий титан, але прекурсор титану (IV) оксиду і воду попередньо окремо нагрівали до температури $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, після чого змішували і витримували впродовж 40 хвилин для осадження титану (IV) оксиду [49,50].

Умови синтезу зразків нанокompозитів TiO_2 гідролітичним методом наведено в таблиці 2.22.

Таблиця 2.22 – Умови синтезу зразків нанокompозитів TiO_2 гідролітичним методом

Зразок	Співвідношення прекурсор : вода	Температурні умови
ГЛTi5	1 : 5	Нагрівання суміші до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$
ГЛTi7,5	1 : 7,5	Нагрівання суміші до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$
ГЛTi10	1 : 10	Нагрівання суміші до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$
ГЛTi10н	1 : 10	Попереднє нагрівання прекурсору і води до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2.3 Синтез нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідролітичним методом

Для реалізації синтезу нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ спочатку отримували прекурсори титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду перегонкою за допомогою установки для перегонки (рисунок 2) розчинів титану (IV) хлориду та стануму (IV) хлориду, відповідно, в абсолютизований ізопропіловий спирт [51].

Гідролітичний синтез нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду проводили гідролізом прекурсорів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду у воді. Отриману попередньо суміш із певним співвідношенням прекурсорів при інтенсивному перемішуванні нагрівали до температури $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримували протягом 40 хвилин для осадження нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду. Потім одержаний осад висушували за температури $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 6 годин та прожарювали за температури $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 2 годин, після чого розмелювали у порцеляновій ступці [51].

Умови синтезу зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідролітичним методом наведено в таблиці 2.23.

Таблиця 2.23 – Умови синтезу зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідролітичним методом

Зразок	Вміст прекурсору TiO_2 , г	Вміст прекурсору SnO_2 , г	Вміст води, г
ГЛ100Ti0Sn	62	0	23,8
ГЛ90Ti10Sn	50	4	22,5
ГЛ75Ti25Sn	37	8	21,2
ГЛ65Ti35Sn	25	12	19,9
ГЛ25Ti75Sn	12	16	18,6

2.2.4 Синтез нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідротермальним методом

Перед проведенням синтезу спочатку готували робочий розчин А наступним чином: у скляному лабораторному стакані змішували 75 см^3 ізопропілового спирту та 25 см^3 дистильованої води та витримували при інтенсивному перемішуванні за допомогою магнітного перемішувача та магнітної мішалки протягом 10 хв, після чого по краплях додавали нітратну кислоту до досягнення рН 1,5 і витримували ще 5 хв при інтенсивному перемішуванні.

Робочий розчин Б готували шляхом додавання по краплях заданої кількості розчину стануму (IV) ізопропоксиду до 5 см^3 розчину титану (IV) ізопропоксиду.

Синтез нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду проводили наступним чином: у тефлоновий реактор, представлений на рисунку 2.4, поміщали 10 см^3 робочого розчину А. При інтенсивному перемішуванні за допомогою магнітного перемішувача та магнітної мішалки по краплях вносили в розчин А задану кількість робочого розчину Б і витримували протягом 5 хв. Одержаний розчин мав рН 2,5. Після цього тефлоновий реактор переносили в сталевий автоклав (рисунок 2.4) і проводили гідротермальну обробку розчину за температури 180°C протягом 24 годин.



Рисунок 2.4 – Сталевий автоклав з тефлоновим реактором.

Після закінчення гідротермальної обробки тefлонові реактори остигали до кімнатної температури природним чином. Одержані білі порошки нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду промивали дистильованою водою 5 разів до досягнення рН 5,0, відокремлюючи осад за допомогою центрифугування протягом 10 хв при 5000 об/хв. Відмиті зразки нанокompозитів сушили на чашці Петрі за температури 80 °С протягом 24 годин, після чого розмелювали у порцеляновій ступці.

Умови синтезу зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідротермальним методом наведено в таблиці 2.24.

Таблиця 2.24 – Умови синтезу зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ гідротермальним методом

Зразок	Вміст титану (IV) ізопропоксиду, г	Вміст стануму (IV) ізопропоксиду, г
ГТ100Ti0Sn	4,8	0
ГТ99Ti1Sn	4,8	0,03
ГТ97Ti3Sn	4,8	0,1
ГТ95Ti5Sn	4,8	0,17
ГТ90Ti10Sn	4,8	0,35

2.3 Фізико-хімічні методи дослідження

2.3.1 Рентгенофлюоресцентний аналіз

Хімічний склад всіх отриманих зразків визначали шляхом вимірювання масової частки хімічних елементів в зразках методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлюоресцентного аналізу за допомогою мобільного прецизійного аналізатору EXPERT 3L, ІНАМ (Україна). Діапазон хімічних елементів (діапазон контролю), що виявляються: від магнію (12Mg) до урану (92U). Об'єкти контролю (проби) – тверді, порошкоподібні, рідкі. Діапазон вимірювання масових часток (концентрацій) елементів – від 0,005 % до 100 %.

2.3.2 Рентгенофазовий аналіз

Аналіз фазового складу одержаних зразків здійснювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на рентгенівському дифрактометрі Rigaku Ultima IV (Японія) з CuK α випромінюванням (40 кВт, 30 мА). Фазовий склад та середній розмір кристалітів було розраховано автоматично за допомогою програмного додатку PDXL на основі стандартних карток: № 00-021-1276 (Рутил), № 00-021-1272 (Анатаз), № 00-041-1445 (Каситерит) та формули Шерера [52]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.1)$$

де d – середній розмір кристалітів, нм;
 K – константа Шерера (безрозмірний коефіцієнт форми частинок);
 λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм;
 β – інтегральна ширина піку на піввисоті, рад;
 θ – дифракційний кут.

2.3.3 Мікроскопічні дослідження

Структуру і морфологію отриманих зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106И, SELMI (Україна) та методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) за допомогою електронного мікроскопа ПЭМ-100-01, SELMI (Україна).

Для проведення СЕМ підготовка зразків відбувалась наступним чином: досліджуваній порошкоподібний зразок наносили на двосторонню чорну непрозору клейку стрічку шляхом занурювання відрізка стрічки у зразок та струшування зайвої кількості порошку. Стрічки з нанесеними зразками приклеювали другою клейкою стороною на сталеву круглу підкладинку, яку

потім розміщували у скануючому електронному мікроскопі для отримання зображень в режимах вторинних і відбитих електронів з різним збільшенням.

Для проведення ПЕМ підготовка зразків відбувалась наступним чином: досліджувані зразки поміщали в пробірки, в яких містилося 1 см³ етилового спирту. Після цього пробірки вносили в ультразвуковий диспергатор Ya Xun YX-3030, ємність якого попередньо заповнювали дистильованою водою. Здійснювали 2 цикли УЗ-обробки за частоти 42 кГц впродовж 5 хв. Потім одержану суспензію по одній краплі наносили на круглі сітчасті підкладинки. Підготовлені зразки висушували, поміщали у тримач і вводили в камеру електронного мікроскопа. Для уникнення взаємодії потоку електронів від гармати з молекулами повітря в камері мікроскопа створювали глибокий вакуум. Під дією потоку електронів (поглинених і відбитих) одержували зображення зразків з різним збільшенням.

2.3.4 Інфрачервона спектроскопія

Ідентифікацію та дослідження хімії поверхні отриманих зразків проводили методом інфрачервоної спектроскопії. Інфрачервоні спектри пропускання записували за допомогою інфрачервоного спектрометра з перетворенням Фур'є Thermo Nicolet Nexus FTIR 470 (США) в області 4000-400 см⁻¹ (кількість сканів – 32, роздільна здатність – 4 см⁻¹). Для обробки спектрів використовували програмне забезпечення фірми-постачальника. Проби для аналізу готували шляхом змішування зразка композиту з попередньо прожареним KBr (for spectroscopy, “Aldrich”) у співвідношенні зразок : KBr (1:30). Для порівняння інтенсивності смуг поглинання у спектрах дотримувались наступних вимог: розмір отвору, для якого записували фоновий спектр, відповідає розміру зразку, зразок повністю перекриває отвір, діапазон чутливості приладу для запису фону та зразку однаковий.

Інфрачервоні спектри порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ, attenuated total reflection, ATR) записували на тому ж приладі без пробопідготовки

та розведення за допомогою приставки ППВВ Smart Orbit (виробництво фірми Thermo Scientific; оптичний елемент – алмаз, кут падаючого променя $\theta=45^\circ$) в області $4000-400\text{ см}^{-1}$ (кількість сканів – 128, роздільна здатність – 4 см^{-1}). Фон записували відносно оптичного елементу без зразка.

2.3.5 Метод адсорбції-десорбції азоту

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержували за допомогою сорбтометра Quantachrome® Nova 4200e (США). Для цього наважки зразків поміщали в камеру приладу, де створювали глибокий вакуум. Після цього в камеру подавали рідкий азот з ємності Дьюара (температура 77 К). Азот поступово випаровувався і сорбувався в порах зразків. Десорбцію азоту проводили за температури 393 К. Масу азоту, сорбованого та десорбованого досліджуваним зразком, визначали за алгоритмом, вбудованим в програмне забезпечення приладу, що базується на рівняннях ізотерм Ленгмюра та Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Аналогічним чином визначали пористу структуру зразків на основі методу Баррета-Джойнера-Халенди (БДХ) та t -методу Хелсі.

2.3.6 Визначення рН точки нульового заряду

Визначення рН точки нульового заряду (ТНЗ) досліджуваних зразків проводили за кривими потенціометричного титрування.

Для проведення визначення готували розчини фонового електроліту об'ємами 50 см^3 з концентраціями NaCl 0,1, 0,01, 0,001 моль/дм³ та вмістом досліджуваного зразка 10 г/дм³. Розчини переносили в колби для титрування, закривали кришками і відстоювали протягом 1 доби. Після цього розчини титрували 0,1 М розчинами HCl та NaOH. Титрування припиняли, коли кожне наступне значення рН відрізнялося від попереднього не більше, ніж на 0,02. В

одній системі координат будували криві потенціометричного титрування в присутності фонового електроліту (NaCl) з трьома різними концентраціями. Точка, в якій, незалежно від концентрації фонового електроліту, значення рН були аналогічні, і була визначена як точка нульового заряду [53].

2.3.7 Визначення ширини забороненої зони

Визначення ширини забороненої зони одержаних зразків визначали оптичним методом за спектрами поглинання.

Для проведення визначення готували розчин досліджуваного зразка з концентрацією 1 г/дм³ в етиловому спирті. Одержаний розчин диспергували в УЗ-диспергаторі протягом 5 хв, після чого переносили у кварцову кювету. Кювету з приготованим розчином і кювету порівняння поміщали в камеру спектрофотометра UV-5800(PC), Shanghai Metash Instruments (Китай) і проводили вимірювання коефіцієнту поглинання в діапазоні довжин хвилі 200-900 нм. Перед початком вимірювання здійснювали автоматичне калібрування пристрою за допомогою кювети порівняння.

Після завершення вимірювання спектрів поглинання проводили обробку одержаних даних і розрахунок ширини забороненої зони за допомогою програмного додатку Microsoft MS Excel. Будували графічну залежність:

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu), \quad (2.2)$$

де α – коефіцієнт поглинання;

h – стала Планка, Дж·с;

ν – частота випромінювання, с⁻¹:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (2.3)$$

де c – швидкість світла, м/с;

λ – довжина хвилі, м,

після чого виділяли на ній лінійну ділянку, яку екстраполювали до перетину з віссю абсцис. Точка перетину побудованої прямої з віссю абсцис вказує значення ширини забороненої зони ΔE [6].

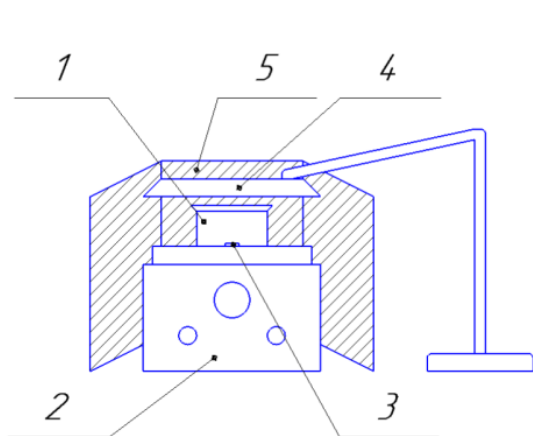
2.4 Експериментальні методи дослідження

Для дослідження сорбційних та фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків використовували дві різні лабораторні установки: періодичного типу та проточного типу.

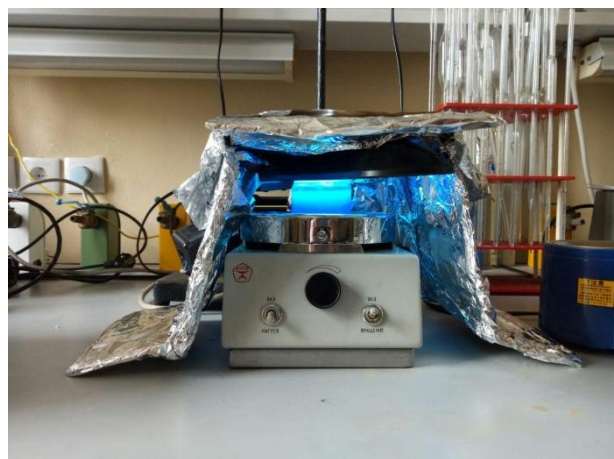
2.4.1 Установка періодичного типу

Лабораторна установка періодичного типу зображена на рисунку 2.5.

Лабораторна установка періодичного типу працює наступним чином: суспензія досліджуваної системи знаходиться у скляному лабораторному стакані 1 (реакторі) об'ємом 70 см^3 , перемішування якої забезпечують магнітний перемішувач 2 та магнітна мішалка 3. Безпосередньо над скляним стаканом 1 знаходиться джерело ультрафіолетового випромінювання – УФ-лампа 4. Захисний екран 5 з алюмінієвої фольги слугує для захисту реактора із досліджуваною системою від сонячного світла.



а



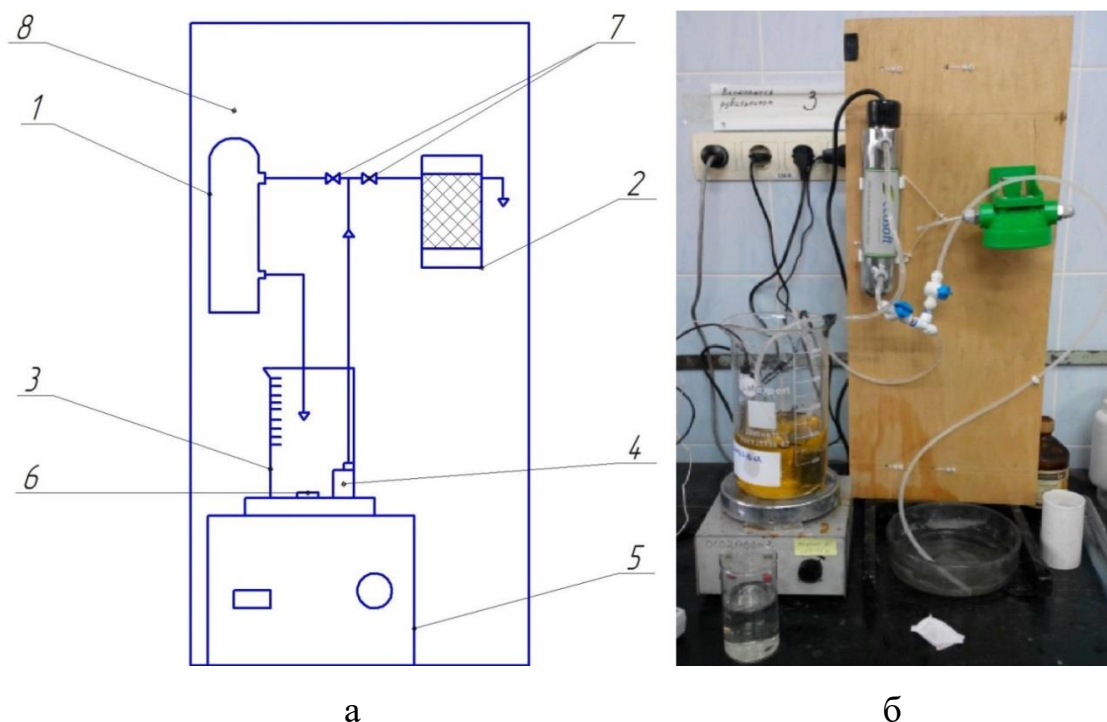
б

а – принципова схема лабораторної установки періодичного типу; б – фотографія лабораторної установки періодичного типу; 1 – скляний стакан; 2 – магнітний перемішувач; 3 – магнітна мішалка; 4 – УФ-лампа; 5 – захисний екран
Рисунок 2.5 – Лабораторна установка періодичного типу для дослідження сорбційно-фотокаталітичних властивостей.

2.4.2 Установка проточного типу

Лабораторна установка проточного типу зображена на рисунку 2.6.

Лабораторна установка проточного типу працює наступним чином: суспензія досліджуваної системи знаходиться у скляному лабораторному стакані 3 об'ємом 2 дм³, перемішування якої відбувається за рахунок магнітного перемішувача 5 та магнітної мішалки 6. Насос 4, розміщений в стакані 3, забезпечує циркулювання суспензії через сталевий фотокаталітичний реактор 1 об'ємом 250 см³. Джерелом ультрафіолетового випромінювання у фотокаталітичному реакторі 1 є ртутна лампа низького тиску Wonder HR 60 потужністю 10 Вт, захищена кварцовим чохлам із зовнішнім діаметром 15 мм. Фільтр 2 слугує для вилучення частинок композиту з розчину.



а – принципова схема лабораторної установки проточного типу; б – фотографія лабораторної установки проточного типу; 1 – фотокаталітичний реактор з УФ-лампою; 2 – фільтр; 3 – стакан; 4 – насос; 5 – магнітний перемішувач; 6 – магнітна мішалка; 7 – крани; 8 – стенд

Рисунок 2.6 – Лабораторна установка проточного типу для дослідження сорбційно-фотокаталітичних властивостей.

2.4.3 Дослідження сорбційних властивостей

Дослідження сорбційних властивостей синтезованих зразків на установці періодичного типу проводили наступним чином: наважку досліджуваного зразка масою 0,05 г суспендували у 50 см³ розчину модельного барвника метиленового блакитного з концентрацією 10 мг/дм³ і проводили ультразвукову обробку (42 кГц, 30 Вт) в ультразвуковому диспергаторі Ya Xun YX-3030, заповненому дистильованою водою, протягом 5 хв для диспергації частинок. Після цього одержану суспензію перемішували за допомогою магнітного перемішувача протягом заданого проміжку часу. Після завершення сорбційного експерименту частинки зразка відокремлювали від розчину метиленового блакитного

центрифугуванням (5000 об/хв) впродовж 20 хв. Залишкову концентрацію модельного розчину барвника визначали спектрофотометричним методом.

Для дослідження сорбційних властивостей на установці проточного типу проводили наступний експеримент: наважку досліджуваного зразка масою 0,38 г після ультразвукової обробки в УЗ-диспергаторі суспендували у 750 см³ розчину модельного барвника метиленового блакитного з концентрацією 10 мг/дм³. Після цього одержану суспензію перемішували за допомогою магнітного перемішувача протягом 30 хв, а потім вмикали насос для циркуляції суспензії через фотокаталітичний реактор з вимкненою УФ-лампю. Під час перебігу процесу адсорбції відбирали аліквоти суспензії об'ємом 50 см³ через різні проміжки часу протягом 150 хв. Вилучення композиту з розчину проводили центрифугуванням відібраних аліквот за допомогою центрифуги при 5000 об/хв протягом 20 хв. Залишкову концентрацію модельного розчину барвника визначали спектрофотометричним методом.

2.4.4 Дослідження фотокаталітичних властивостей

Дослідження фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків на установці періодичного типу проводили наступним чином: наважку досліджуваного зразка масою 0,05 г суспендували у 50 см³ розчину модельного барвника метиленового блакитного з концентрацією 10 мг/дм³ і проводили ультразвукову обробку (42 кГц, 30 Вт) в ультразвуковому диспергаторі Ya Xun YX-3030, заповненому дистильованою водою, протягом 5 хв для диспергації частинок. Після цього одержану суспензію перемішували за допомогою магнітного перемішувача протягом 30 хв у темряві, а потім вмикали УФ-лампу на заданий проміжок часу. Після завершення фотокаталітичного експерименту частинки зразка відокремлювали від розчину барвника центрифугуванням (5000 об/хв) впродовж 20 хв.

Для дослідження фотокаталітичних властивостей на установці проточного типу проводили наступний експеримент: наважку досліджуваного зразка масою 0,38 г після ультразвукової обробки (42 кГц, 30 Вт) в УЗ-диспергаторі протягом 5 хв суспендували у 750 см³ розчину модельного барвника метиленового блакитного з концентрацією 10 мг/дм³. Після цього одержану суспензію перемішували за допомогою магнітного перемішувача протягом 30 хв для досягнення адсорбційної рівноваги, а потім вмикали насос для циркуляції суспензії через фотокаталітичний реактор з увімкненою УФ-лампю. Під час перебігу процесу фотокаталізу відбирали аліквоти суспензії об'ємом 50 см³ через різні проміжки часу протягом 75 хв. Вилучення композиту з розчину проводили центрифугуванням відібраних аліквот за допомогою центрифуги при 5000 об/хв протягом 20 хв. Залишкову концентрацію модельного розчину барвника визначали спектрофотометричним методом.

Спектрофотометричний метод визначення концентрації барвника полягав в одержанні спектрів поглинання модельного розчину барвника за допомогою спектрофотометра UV-5800(PC), Shanghai Metash Instruments (Китай). Ступінь знебарвлення розчину барвника визначали за відносною зміною оптичної густини розчину за довжини хвилі 664 нм, %:

$$X = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100, \quad (2.4)$$

де A_0 – оптична густина вихідного розчину барвника;

A_i – оптична густина розчину після експерименту.

3 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ ГІДРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ

3.1 Характеризація та властивості наноккомпозитів TiO_2 , отриманих гідролітичним методом

3.1.1 Результати рентгенофазового аналізу

Дифрактограми одержаних зразків наноккомпозитів TiO_2 представлено на рисунку 3.1.

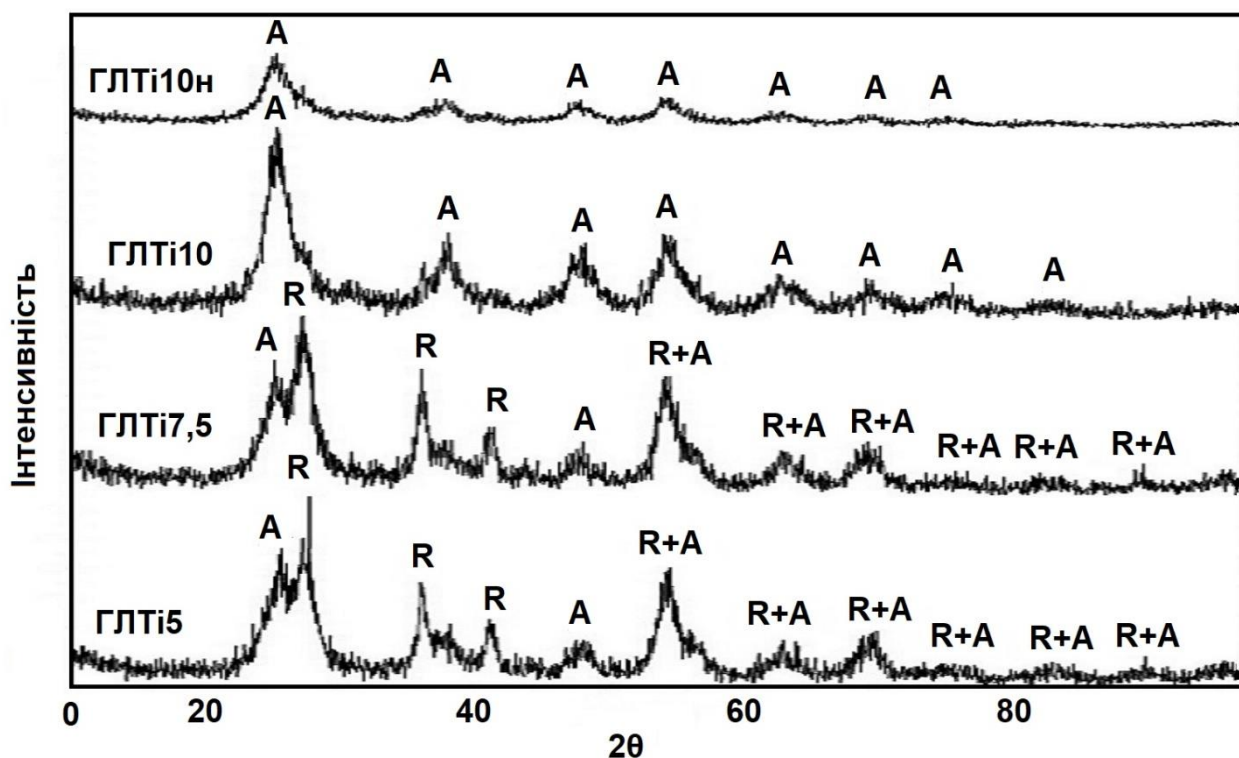


Рисунок 3.1 – Дифрактограми одержаних зразків наноккомпозитів TiO_2 : А – анатаз; R – рутил [49,50].

З даних, наведених на рисунку 3.1, можна побачити, що найінтенсивніші піки на дифрактограмі зразка ГЛТi5 (кути 2θ : 25,8°; 48,2°) відповідають фазі

анатазу, кути 2θ 27,2°; 36,1°; 41,4° – фазі рутилу, а кути 2θ 54,5°; 63,0°; 69,5°; 75,3°; 83,0° – суміші фаз анатазу і рутилу. Дифрактограма зразка ГЛТі7,5 аналогічна. Найінтенсивніші піки на дифрактограмі зразка ГЛТі10 (кути 2θ : 25,2°; 37,8°; 47,9°; 54,3°) відповідають фазі анатазу. Дифрактограма зразку ГЛТі10н аналогічна [49,50].

Фазовий склад та розмір кристалітів отриманих зразків титану (IV) оксиду в наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Фазовий склад та розмір кристалітів зразків [49,50]

Зразок	Вміст фази анатазу, %	Розмір кристалітів анатазу, нм	Вміст фази рутилу, %	Розмір кристалітів рутилу, нм
ГЛТі5	15,9	5,7	84,1	2,4
ГЛТі7,5	17,8	5,0	82,2	2,9
ГЛТі10	100	3,0	-	-
ГЛТі10н	100	3,0	-	-

Як видно з даних, представлених на рисунку 3.1 та в таблиці 3.1, гідролітичним синтезом було одержано наноструктурні композити TiO_2 . Видно, що зі зменшенням вмісту титанового прекурсору вміст фази анатазу збільшується, причому розмір кристалітів фази анатазу зменшується, а фази рутилу збільшується [49,50].

3.1.2 Результати просвічуючої електронної мікроскопії

Електронні фотографії синтезованих зразків титану (IV) оксиду наведено на рисунку 3.2.

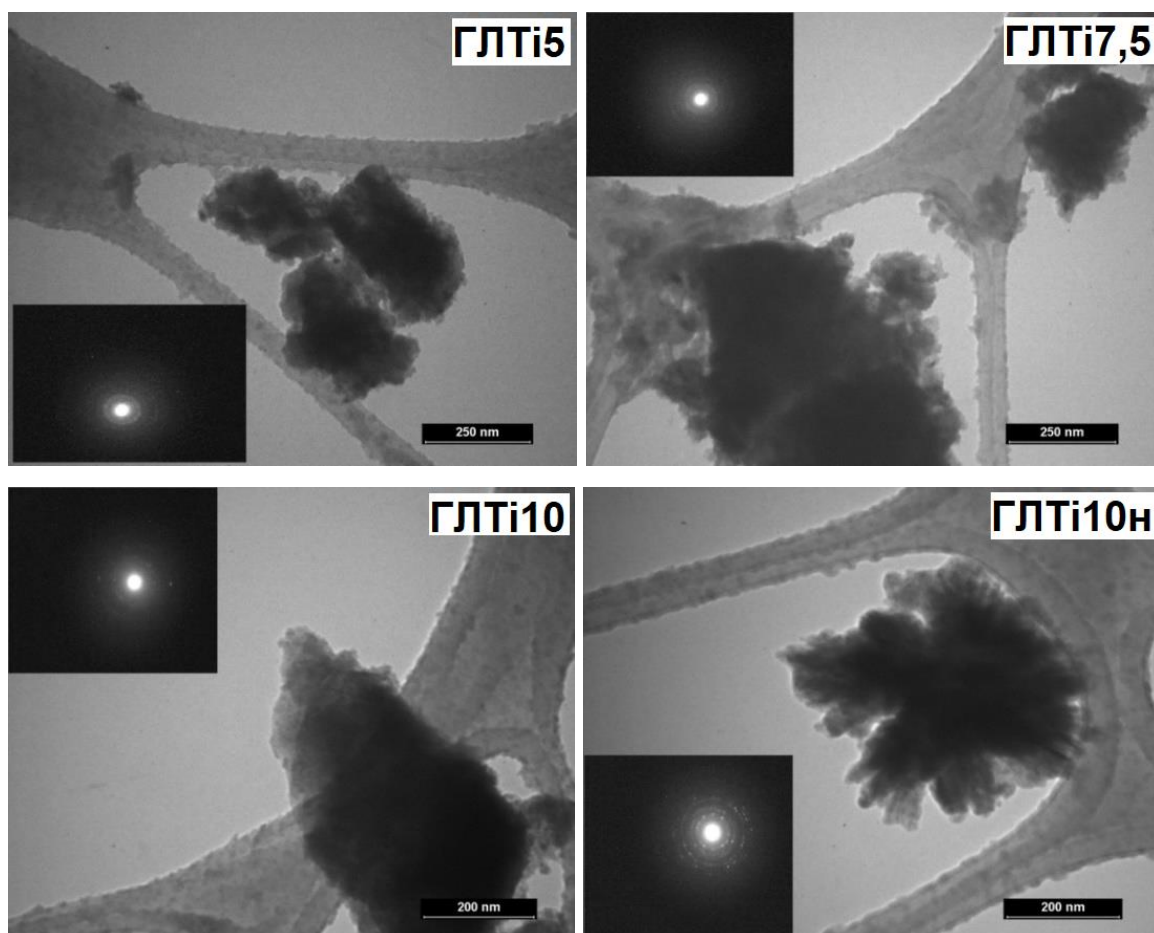


Рисунок 3.2 – Електронні фотографії зразків титану (IV) оксиду [49,50].

З рисунку 3.2 видно, що отримані наночастинки мають губчатоподібну форму з розмірами агрегатів 300-600 нм. Синтезовані зразки, за результатами рентгенівської дифракції, є полікристалічними, але зразок ГЛТі10н має більший ступінь кристалічності порівняно з іншими [49,50].

3.1.3 Результати інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервоні спектри синтезованих зразків титану (IV) оксиду наведено на рисунку 3.3.

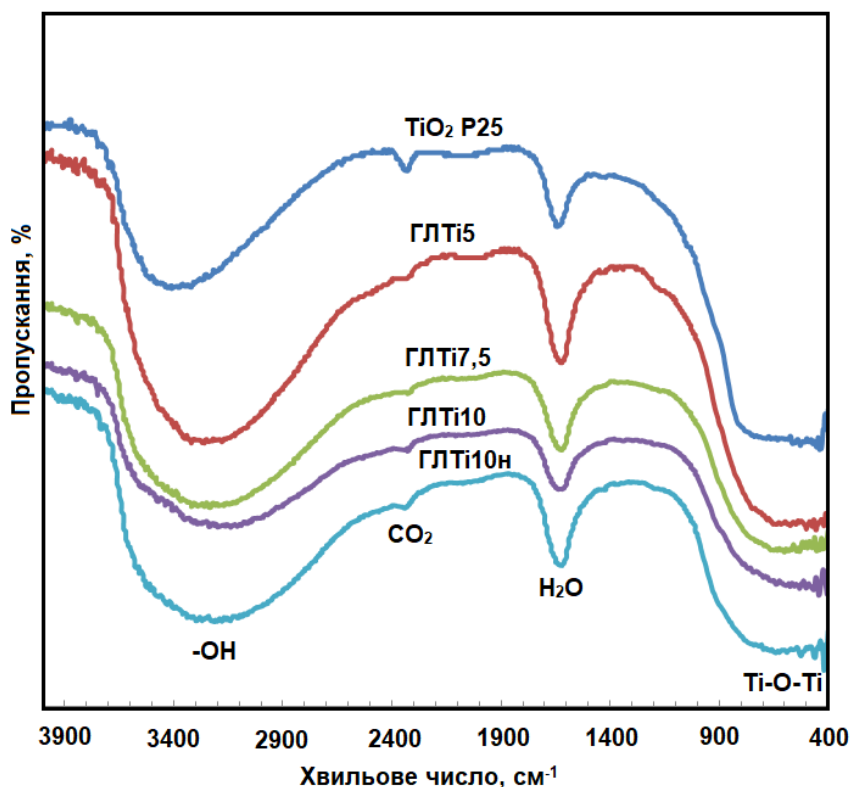


Рисунок 3.3 – Інфрачервоні спектри синтезованих зразків титану (IV) оксиду [50].

З рисунку 3.3 видно, що у спектрі TiO_2 спостерігається широка інтенсивна полоса поглинання в інтервалі $3800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає області поглинання $\nu(\text{OH})$. Полоса поглинання з максимумом при 2350 cm^{-1} відповідає молекулі CO_2 . В області поглинання $\delta(\text{H}_2\text{O})$ спостерігається полоса з максимумом при 1650 cm^{-1} . Коливання $\nu(\text{TiO})$ октаедру TiO_6 проявляються в інфрачервоному спектрі у вигляді широкої дифузної полоси поглинання в області $900\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ [54].

Отже, ІЧ-спектри синтезованих зразків нанокompatитів TiO_2 та комерційного зразка TiO_2 P25 майже ідентичні, характеризуються аналогічними полосами поглинання та містять значну кількість фізично адсорбованої води.

3.1.4 Визначення точки нульового заряду

Криві потенціометричного титрування в присутності фонового електроліту з трьома різними концентраціями для зразків TiO_2 наведено на рисунку 3.4.

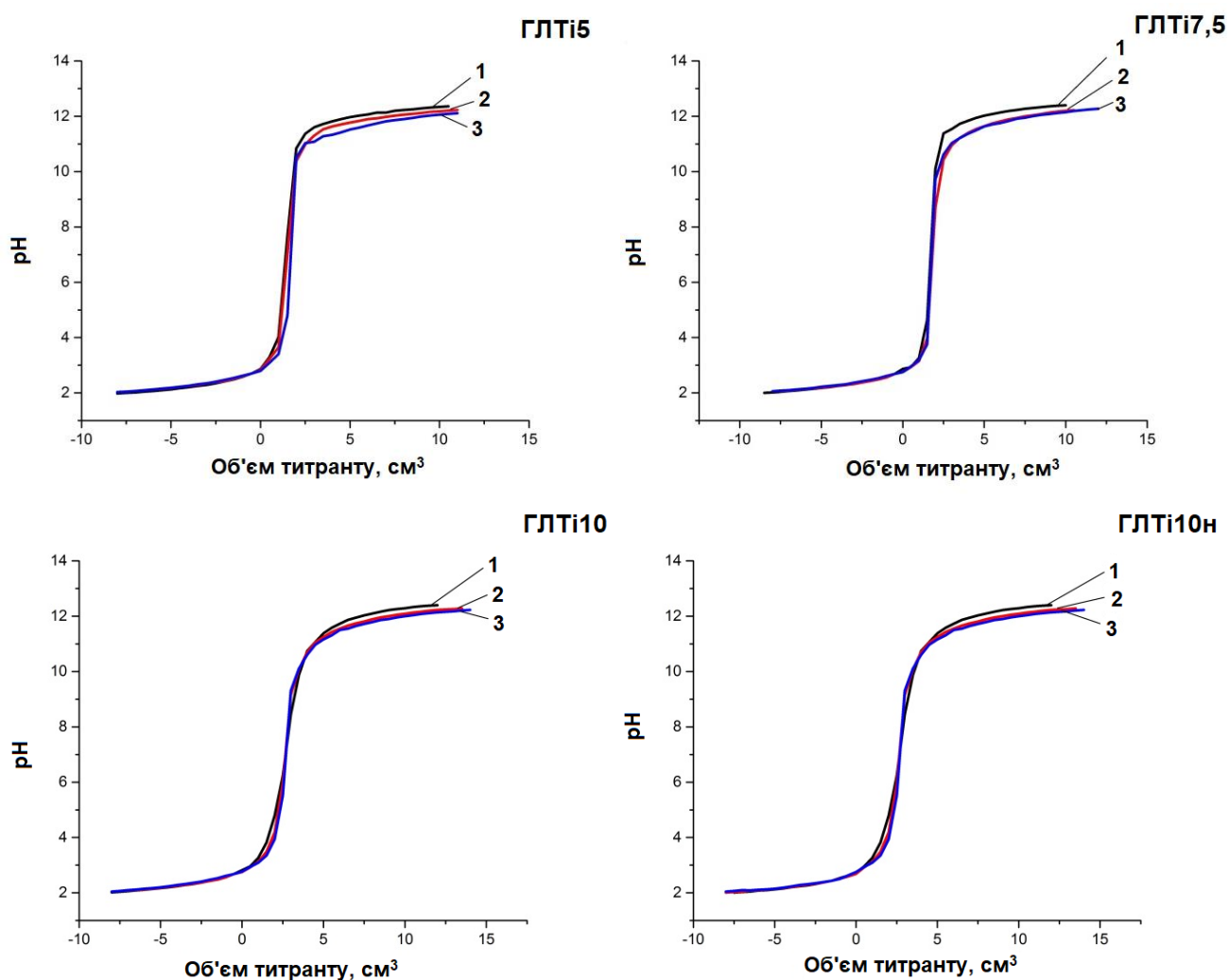


Рисунок 3.4 – Криві потенціометричного титрування зразків TiO_2 : 1 – крива титрування розчину NaCl (0,1 моль/дм³), 2 – крива титрування розчину NaCl (0,01 моль/дм³), 3 – крива титрування розчину NaCl (0,001 моль/дм³) [49,50].

Отримані значення pH точок нульового заряду зразків наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Точки нульового заряду зразків [49,50]

Зразок	ГЛТі5	ГЛТі7,5	ГЛТі10	ГЛТі10н
$pH_{ТНЗ}$	2,70	2,69	2,68	2,44

Як видно з даних, наведених в таблиці 3.2, зі зменшенням вмісту титанового прекурсору значення $pH_{ТНЗ}$ зменшується.

3.1.5 Сорбційні та фотокаталітичні властивості

Зміну концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного в залежності від тривалості процесу сорбції для кожного зразка титану (IV) оксиду наведено на рисунку 3.5.

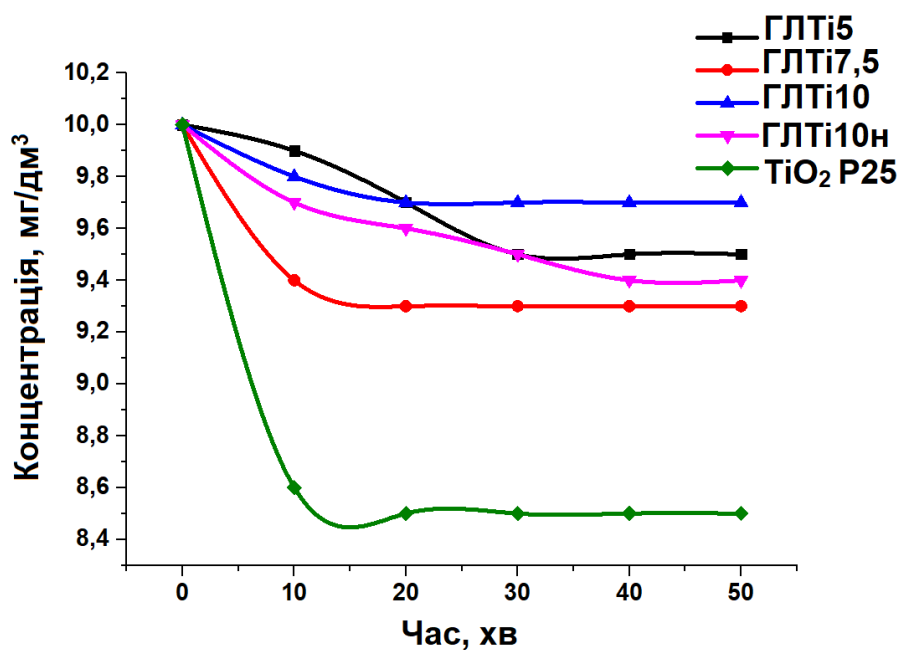


Рисунок 3.5 – Зміна концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного внаслідок процесу сорбції на зразках TiO_2 [49,50].

Виходячи з даних, наведених на рисунку 3.5, найкращі сорбційні властивості серед синтезованих зразків має зразок ГЛТі7,5.

Зміну концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного в залежності від тривалості процесу фотокаталізу для кожного зразка титану (IV) оксиду наведено на рисунку 3.6.

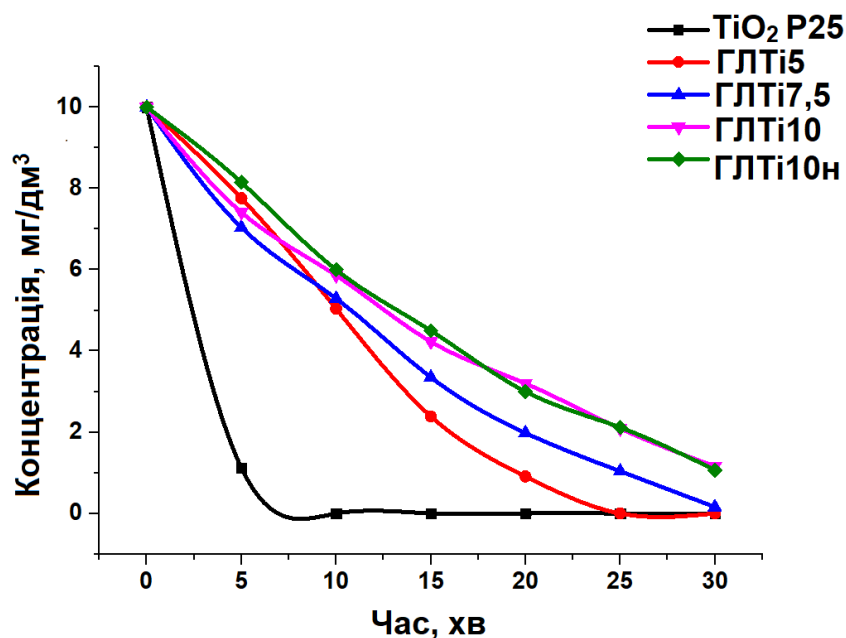


Рисунок 3.6 – Зміна концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного внаслідок процесу фотокаталізу на зразках TiO₂ [49,50].

Як можна бачити з рисунку 3.6, зразок ГЛТі5 повністю знебарвлює розчин метиленового блакитного.

Паралельно з дослідженням фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків титану (IV) оксиду проведено дослідження фотокаталітичних властивостей комерційного зразка титану (IV) оксиду – AEROXIDE® TiO₂ P25. Визначено, що синтезований зразок ГЛТі5, як і комерційний зразок титану (IV) оксиду, повністю знебарвлює модельний розчин барвника за даний проміжок часу [49,50].

Отже, виходячи з даних, наведених на рисунку 3.5 та рисунку 3.6, кращі сорбційні та фотокаталітичні властивості серед синтезованих зразків мають зразки нанокompatитів титану (IV) оксиду, які складаються з двох фаз: анатазу та рутилу, тобто синтезовані із використанням більшої кількості титанового прекурсуру.

3.2 Характеризація та властивості нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, отриманих гідролітичним методом

3.2.1 Результати рентгенофлюоресцентного аналізу

В результаті гідролітичного синтезу було одержано серію зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ із різним співвідношенням вмісту титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду. Склад одержаних зразків наведено в таблиці 3.3. Проведений рентгенофлюоресцентний аналіз підтвердив наявність стануму (IV) оксиду в зразках у кількості, зазначеній в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Склад одержаних гідролітичним методом зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

Зразок	Вміст TiO_2 , %	Вміст SnO_2 , %
ГЛ100Ti0Sn	100	0
ГЛ90Ti10Sn	90	10
ГЛ75Ti25Sn	75	25
ГЛ65Ti35Sn	65	35
ГЛ25Ti75Sn	25	75

3.2.2 Результати рентгенофазового аналізу

Дифрактограми одержаних зразків наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ представлено на рисунку 3.7.

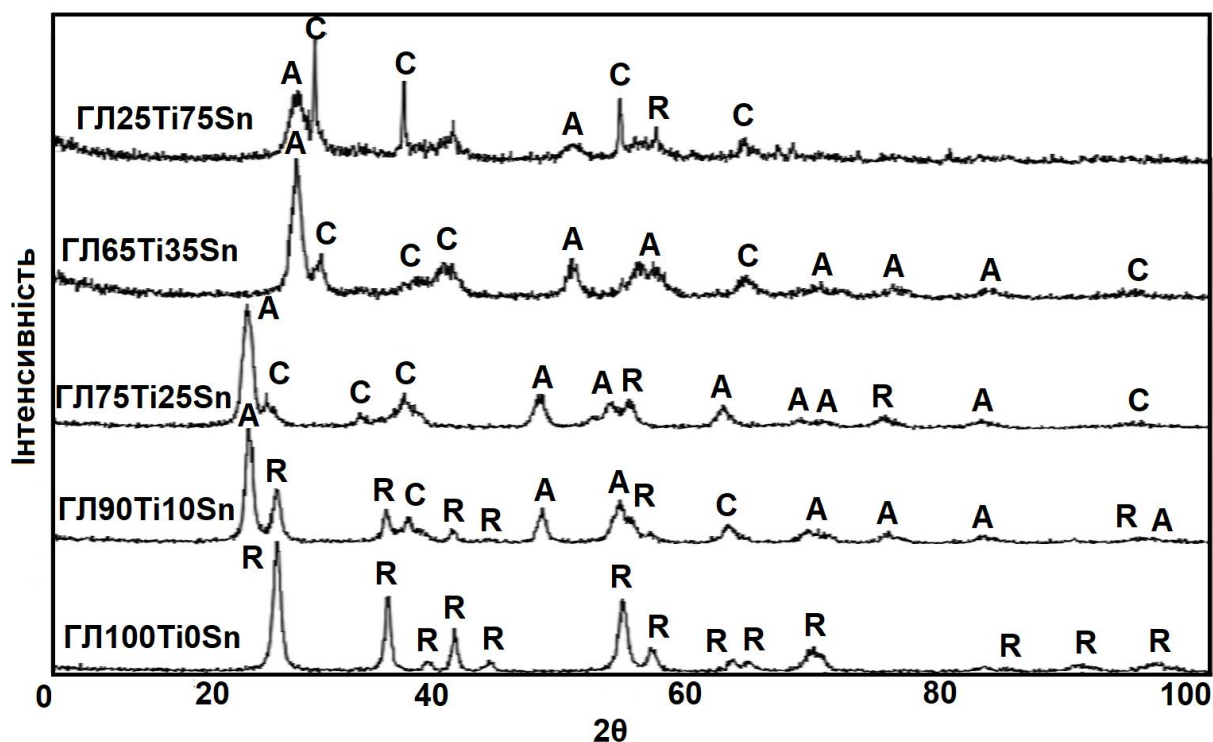


Рисунок 3.7 – Дифрактограми зразків наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: А – анатаз; R – рутил; С – каситерит [51].

З даних, наведених на рисунку 3.7, можна побачити, що зразок ГЛ100Ті0Sn характеризується піками, що належать виключно фазі рутилу (кути 2θ : $27,4^\circ$; $36,0^\circ$; $39,0^\circ$; $41,2^\circ$; $44,0^\circ$; $54,1^\circ$; $56,5^\circ$; $62,7^\circ$; $64,1^\circ$; $69,0^\circ$; $82,4^\circ$; $89,6^\circ$; $95,5^\circ$); зразок ГЛ90Ті10Sn має піки, що належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,2^\circ$; $47,9^\circ$; $53,8^\circ$; $68,8^\circ$; $75,2^\circ$; $82,3^\circ$; $94,9^\circ$), рутилу (кути 2θ : $27,4^\circ$; $35,9^\circ$; $41,1^\circ$; $43,8^\circ$; $56,2^\circ$; $94,6^\circ$) та каситериту (кути 2θ : $37,7^\circ$; $62,5^\circ$); для зразка ГЛ75Ті25Sn характерні піки, що належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,1^\circ$; $47,8^\circ$; $53,2^\circ$; $62,0^\circ$; $67,9^\circ$; $70,0^\circ$; $82,1^\circ$), рутилу (кути 2θ : $54,5^\circ$; $74,4^\circ$) та каситериту (кути 2θ : $26,7^\circ$; $33,7^\circ$; $37,5^\circ$; $93,7^\circ$); зразок ГЛ65Ті35Sn характеризується піками, що належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,0^\circ$; $47,6^\circ$; $53,7^\circ$; $67,6^\circ$; $73,7^\circ$; $81,7^\circ$) та каситериту (кути 2θ : $26,9^\circ$; $34,9^\circ$; $37,6^\circ$;

61,7°; 93,8°); на дифрактограмі зразка ГЛ25Ti75Sn можна спостерігати піки, що належать фазі анатазу (кути 2θ : 25,2°; 47,7°), рутилу (кути 2θ : 54,5°) та каситериту (кути 2θ : 26,5°; 33,7°; 37,6°; 51,6°; 61,6°) [51].

Фазовий склад та розмір кристалітів отриманих зразків нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Фазовий склад та розмір кристалітів зразків [51]

Зразок	Вміст фази анатазу, %	Розмір кристалітів анатазу, нм	Вміст фази рутилу, %	Розмір кристалітів рутилу, нм	Вміст фази каситериту, %	Розмір кристалітів каситериту, нм
ГЛ100Ti0Sn	-	-	100	10,9	-	-
ГЛ90Ti10Sn	60	7,7	30	9,9	10	2,5
ГЛ75Ti25Sn	63	4,8	12	5,0	25	5,8
ГЛ65Ti35Sn	65	2,9	-	-	35	17,1
ГЛ25Ti75Sn	21	3,9	4	4,4	75	23,0

Як видно з даних, представлених на рисунку 3.7 та в таблиці 3.4, гідролітичним синтезом було отримано наноструктурні композити $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. Видно, що фаза анатазу стабілізується за наявності стануму (IV) оксиду у складі нанокompозиту, оскільки зразок ГЛ100Ti0Sn, що представлений чистим титану (IV) оксидом, складається виключно з фази рутилу, а зразки нанокompозитів містять переважно анатазну фазу, причому зі збільшенням вмісту стануму (IV) оксиду у зразку збільшується вміст фази анатазу, та зростає розмір кристалітів каситериту [51].

3.2.3 Результати мікроскопічних досліджень

3.2.3.1 Результати скануючої електронної мікроскопії

Електронні фотографії синтезованих зразків нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено на рисунку 3.8.

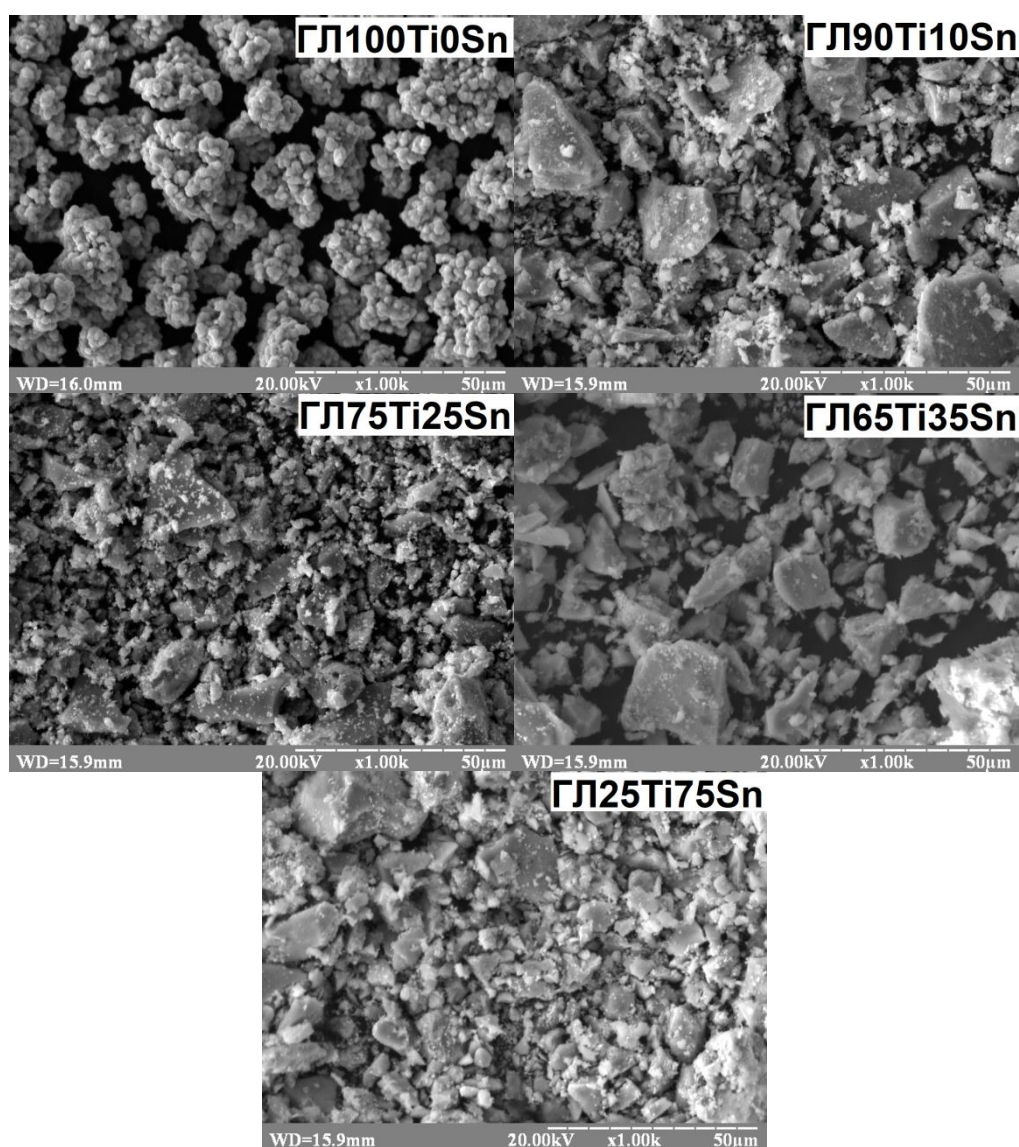


Рисунок 3.8 – Електронні фотографії зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [51].

З рисунку 3.8 видно, що електронна фотографія зразка ГЛ100Ti0Sn сильно відрізняється від інших фотографій зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. Наночастинки чистого титану (IV) оксиду мають сферичну форму, та є більш-

менш однорідними, а наночастинки нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду формують велику кількість агрегатів та агломератів різної форми. Морфологія нанокompозитів дуже схожа, і зі збільшенням вмісту стануму (IV) оксиду зростає розмір агломератів у наступному порядку: ГЛ25Ti75Sn, ГЛ100Ti0Sn, ГЛ90Ti10Sn, ГЛ75Ti25Sn та ГЛ65Ti35Sn [51].

3.2.3.2 Результати просвічуючої електронної мікроскопії

Електронні фотографії синтезованих зразків нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено на рисунку 3.9.

З рисунку 3.9 видно, що одержані частинки складаються з агрегованих та агломерованих кристалічних наночастинок, індивідуальні розміри яких близькі до розмірів кристалітів, визначених за допомогою рентгенофазового аналізу. Розподіл розмірів наночастинок у випадку зразка ГЛ100Ti0Sn заходиться в межах 10-20 нм; для зразка ГЛ90Ti10Sn діапазон становить 8-15 нм; для зразка ГЛ75Ti25Sn відповідно 5-8 нм; для зразка ГЛ65Ti35Sn розподіл розмірів знаходиться в межах 3-20 нм; для зразка ГЛ25Ti75Sn відповідно 2-20 нм. Видно, що мінімальний розмір кристалітів (фаза анатазу та рутилу) зменшується, а максимальний розмір кристалітів (фаза каситериту) збільшується зі зростанням вмісту стануму (IV) оксиду, що добре узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу [51].

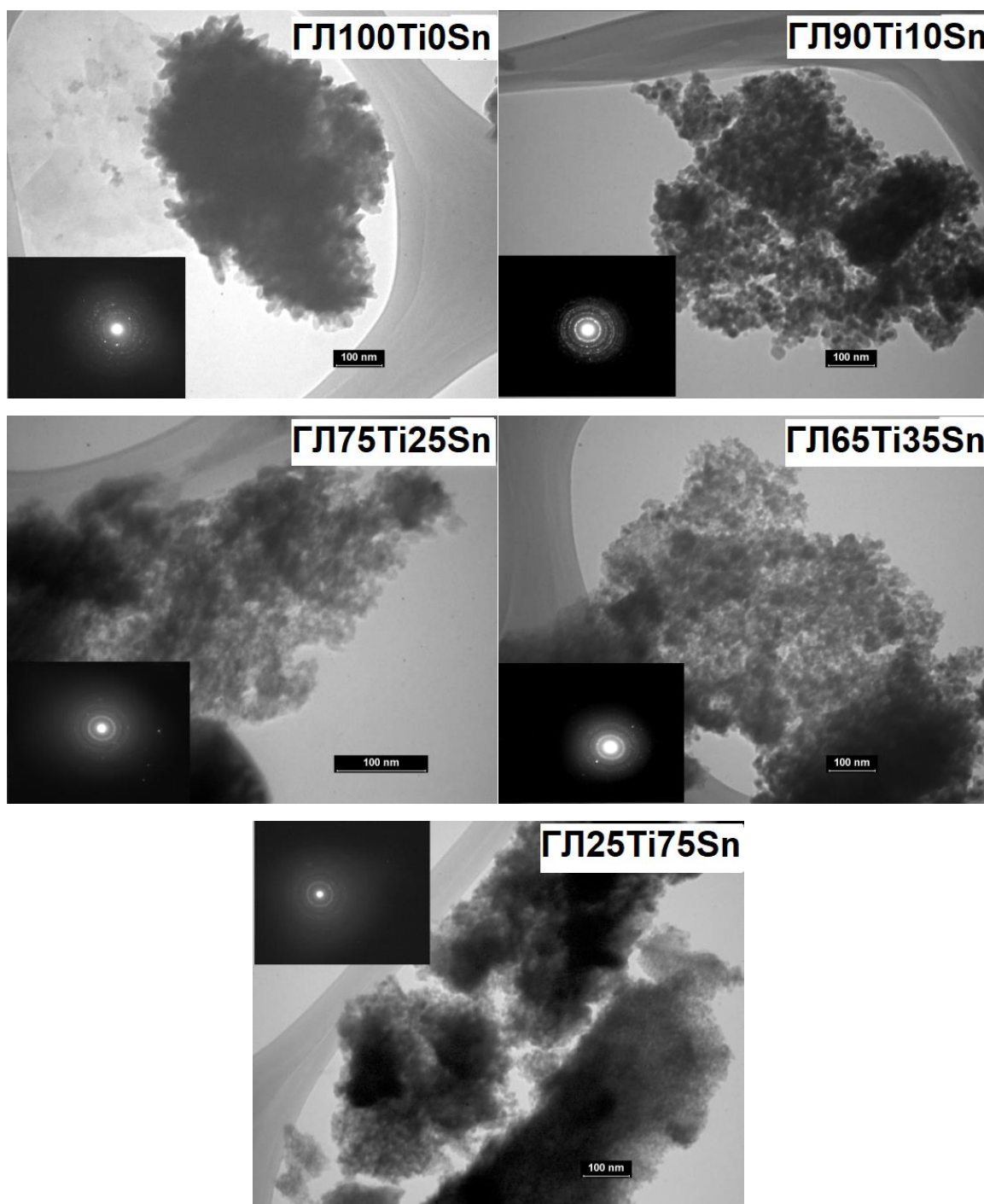
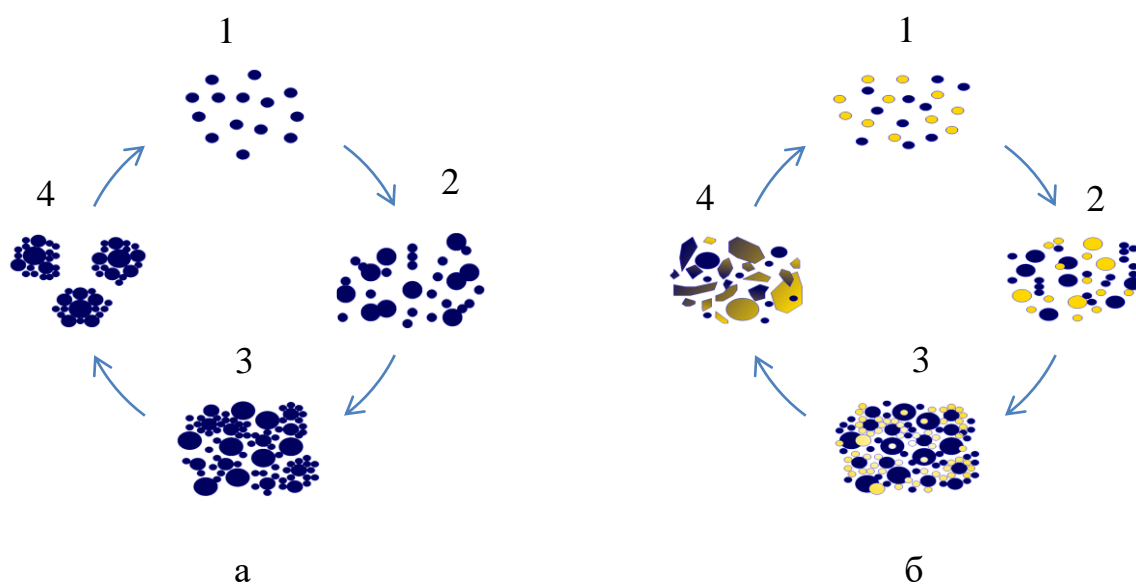


Рисунок 3.9 – Електронні фотографії зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [51].

3.2.3.3 Механізм утворення частинок нанокompозитів

За отриманими результатами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії було запропоновано механізм утворення частинок нанокompозиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ під час гідролітичного синтезу, який схематично представлено на рисунку 3.10.



а – механізм утворення частинок нанокompозиту TiO_2 : 1 – зародки TiO_2 ; 2 – коагуляція; 3 – агрегування; 4 – агрегати TiO_2 ; б – механізм утворення частинок нанокompозиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: 1 – зародки TiO_2 та SnO_2 ; 2 – коагуляція; 3 – сегрегування SnO_2 та агломерування; 4 – частинки композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

Рисунок 3.10 – Схематичне зображення механізму утворення частинок нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ під час гідролітичного синтезу.

Зі схеми, наведеної на рисунку 3.10 (а) видно, що для частинок TiO_2 характерно утворення спочатку зародків титану (IV) оксиду 1, після чого вони коагулюють 2, утворюючи внаслідок агрегування 3 агрегати правильної форми 4.

Утворення частинок композиту $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ відбувається аналогічно, починаючи з утворення зародків TiO_2 та SnO_2 1, із тією відмінністю, що після коагуляції частинок 2 відбувається сегрегування стануму (IV) оксиду 3 із наступним утворенням великих агломератів нанокompозиту різних форми і розміру 4.

3.2.4 Результати інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервоні спектри синтезованих зразків наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ наведено на рисунку 3.3.

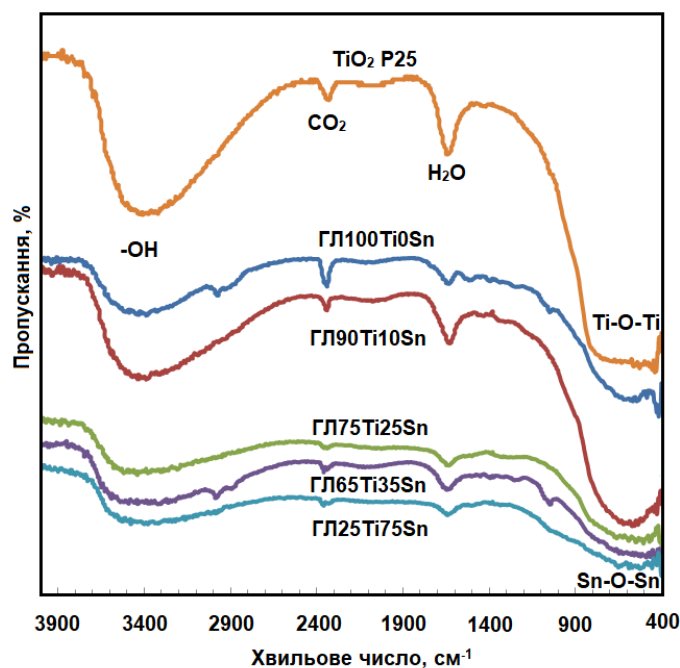


Рисунок 3.11 – Інфрачервоні спектри зразків наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [51].

З рисунку 3.3 можна побачити, що інфрачервоні спектри наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ характеризуються аналогічними полосами: спостерігається широка інтенсивна полоса поглинання в інтервалі $3800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає області поглинання $\nu(\text{OH})$. Полоса поглинання з максимумом при 2350 cm^{-1} відповідає молекулі CO_2 . В області поглинання $\delta(\text{H}_2\text{O})$ спостерігається полоса з максимумом при 1650 cm^{-1} . Коливання $\nu(\text{TiO})$ октаедру TiO_6 і валентні коливання Sn-O-Sn проявляються в інфрачервоному спектрі у вигляді широкої дифузної полоси поглинання в області $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ [22,34,54].

Отже, усі інфрачервоні спектри синтезованих зразків наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ майже ідентичні та показують, що одержані зразки мають велику кількість фізично адсорбованої води.

3.2.5 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик

На рисунку 3.12 представлено ізотерми адсорбції-десорбції азоту і розподілення пор за розміром кожного з отриманих зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

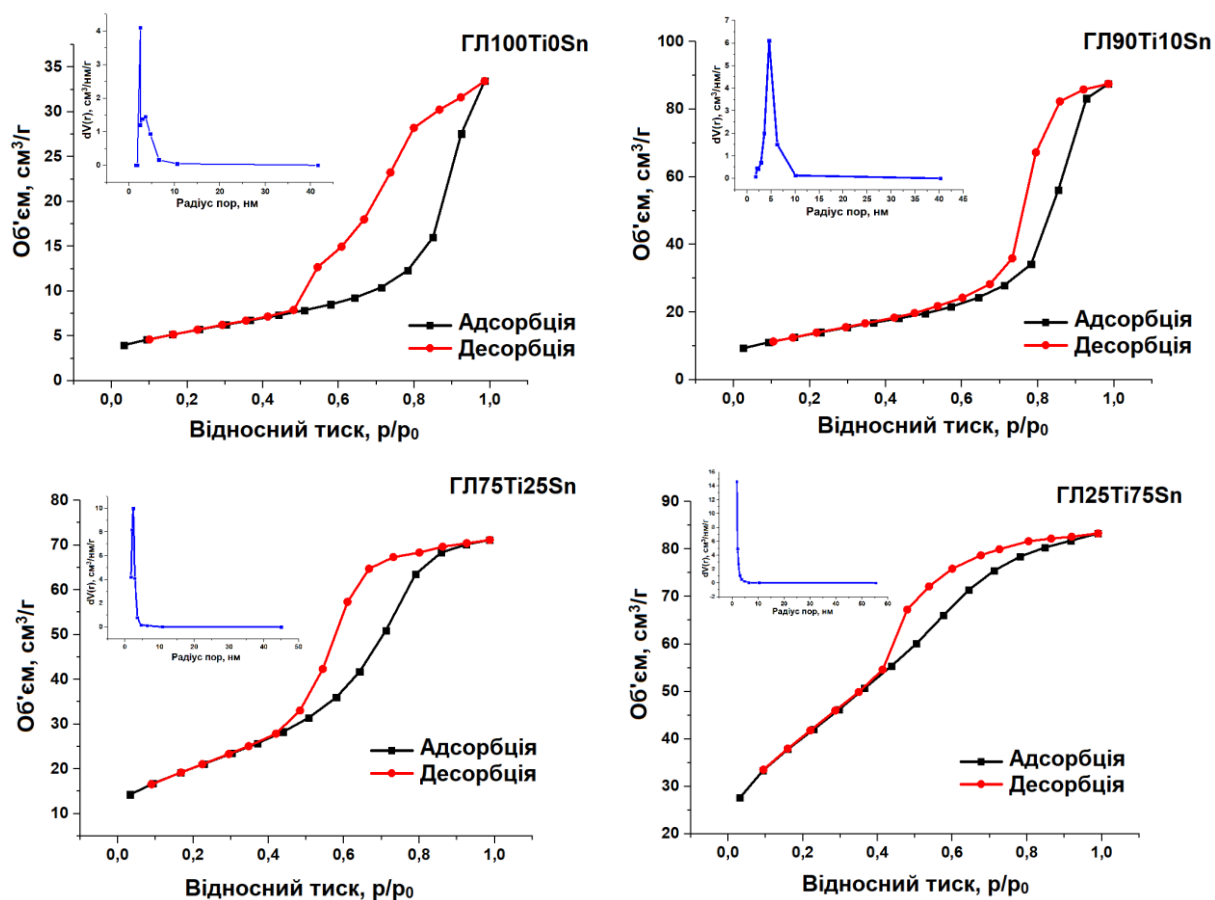


Рисунок 3.12 – Ізотерми адсорбції-десорбції азоту і розподілення пор за розміром кожного з отриманих зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

Одержані ізотерми для зразків 1-4 належать до IV типу, для зразка 5 – до I типу, і свідчать, про мезопоруватість та мікропоруватість одержаних композитів, відповідно. В таблиці 3.5 наведено структурно-адсорбційні характеристики нанокompозитів.

Таблиця 3.5 – Структурно-адсорбційні характеристики нанокompозитів [51]

Зразок	ГЛ100Ti0Sn	ГЛ90Ti10Sn	ГЛ75Ti25Sn	ГЛ65Ti35Sn	ГЛ25Ti75Sn
Питома площа поверхні, м ² /г	19,3	48,1	65,4	72,7	219,9
Середній діаметр пор, нм	4,2	9,2	7,1	5,0	3,6
Загальний об'єм пор, см ³ /г	0,06	0,14	0,12	0,11	0,08
Об'єм мікропор пор, см ³ /г	-	-	-	-	0,05
Частка мікропор, %	-	-	-	-	62,5
Об'єм мезопор пор, см ³ /г	0,06	0,14	0,12	0,11	0,03
Частка мезопор, %	100	100	100	100	37,5

Наведені в таблиці дані показують, що структурно-адсорбційні характеристики відрізняються для чистого TiO₂ (ГЛ100Ti0Sn) та решти зразків нанокompозитів TiO₂-SnO₂. Питома площа поверхні зразків зростає зі збільшенням вмісту SnO₂ у складі нанокompозиту, а розмір пор і поруватість при цьому зменшується в наступному ряді: ГЛ90Ti10Sn, ГЛ75Ti25Sn, ГЛ65Ti35Sn, ГЛ25Ti75Sn. Видно, що композити з переважним вмістом TiO₂ є мезопоруватими, а зразок ГЛ25Ti75Sn з переважним вмістом SnO₂ є мікропоруватим [51].

Результати, отримані методом адсорбції-десорбції азоту, добре узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу та просвічуючої електронної мікроскопії. Видно, що питома площа поверхні зразків зростає, а розмір пор і поруватість зменшуються при збільшенні вмісту SnO₂ в нанокompозиті, що призводить до зменшення розмірів кристалітів TiO₂ відповідно до результатів РФА та до зменшення мінімального розміру кристалітів на електронних фотографіях ПЕМ [51].

3.2.6 Сорбційні та фотокаталітичні властивості

Зміну концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного в залежності від тривалості процесу сорбції для кожного зразка нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено на рисунку 3.13.

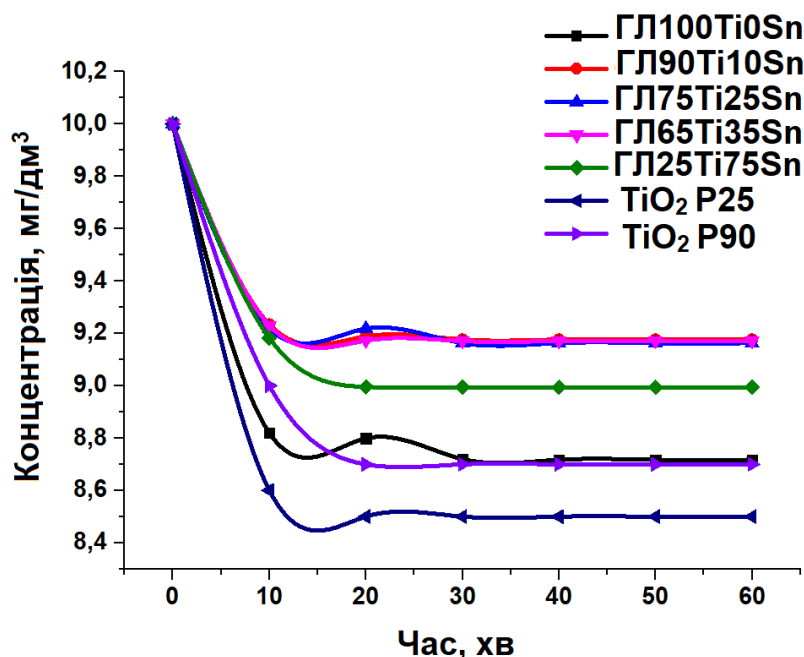


Рисунок 3.13 – Зміна концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного внаслідок процесу сорбції на зразках нанокompозитів TiO₂-SnO₂ [51].

Виходячи з даних, наведених на рисунку 3.13, видно, що кінетика адсорбції є дуже швидкою, і адсорбційна рівновага досягається вже через 10 хв. Найкращі сорбційні властивості серед синтезованих зразків має зразок ГЛ100Ti0Sn та зразок ГЛ25Ti75Sn.

Зміну концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного в залежності від тривалості процесу фотокаталізу для кожного зразка нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено на рисунку 3.14.

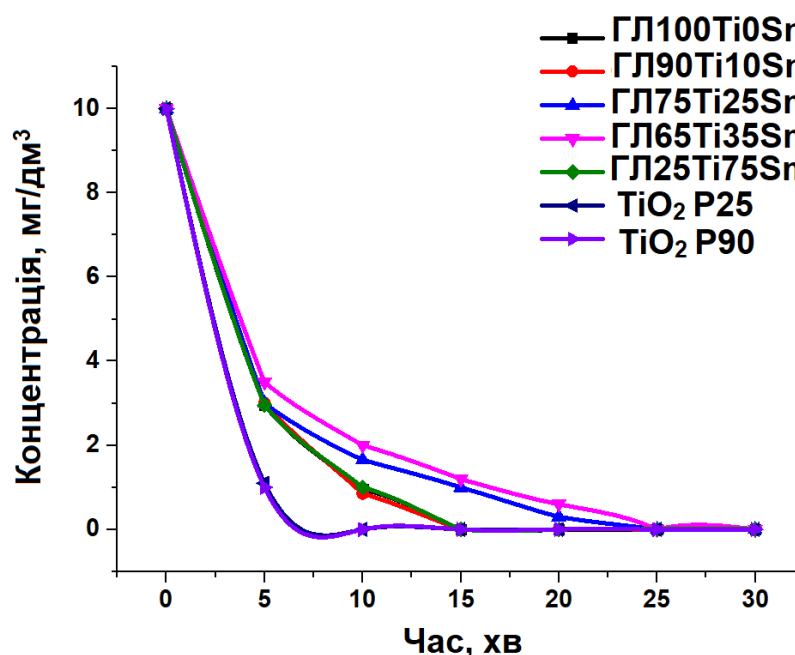


Рисунок 3.14 – Зміна концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного внаслідок процесу фотокаталізу на зразках нанокompatитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [51].

Паралельно з дослідженням фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків нанокompatитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду було проведено дослідження фотокаталітичних властивостей комерційних зразків титану (IV) оксиду – AEROXIDE® TiO_2 P25 та AEROXIDE® TiO_2 P90. Як можна бачити з рисунку 3.14, синтезовані зразки нанокompatитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, як і комерційні зразки титану (IV) оксиду, повністю знебарвлюють модельний розчин барвника за даний проміжок часу, причому найкращими фотокаталітичними властивостями володіють зразки ГЛ100Ti0Sn, ГЛ90Ti10Sn та ГЛ25Ti75Sn.

Отже, виходячи з даних, наведених на рисунку 3.13 та рисунку 3.14, кращі сорбційні та фотокаталітичні властивості серед синтезованих зразків мають зразки нанокompatитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду із мінімальним вмістом TiO_2 або SnO_2 .

Висновки до розділу 3

1. Шляхом гідролітичного синтезу було одержано ефективні наноструктурні композити титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду з відомим та контрольованим хімічним і фазовим складом, які не поступаються за своєю фотокаталітичною активністю комерційним зразкам AEROXIDE® TiO₂ P25 та P90.
2. Продemonстровано, що нанокompозити TiO₂-SnO₂ анатазно-рутильної модифікації мають кращі сорбційні та фотокаталітичні властивості, ніж нанокompозити, що складаються виключно з титану (IV) оксиду. При цьому утворення частинок нанокompозиту TiO₂-SnO₂ відбувається шляхом сегрегування стануму (IV) оксиду всередині частинок титану (IV) оксиду.
3. Показано, що наявність стануму (IV) оксиду у складі нанокompозиту TiO₂-SnO₂ стабілізує анатазну фазу титану (IV) оксиду.
4. Знайдено, що зі збільшенням вмісту SnO₂ в нанокompозиті збільшується розмір кристалітів каситериту, а розміри кристалітів анатазної і рутильної фаз TiO₂ зменшуються; причому розмір агломератів нанокompозиту проходить через максимум.
5. Структурно-адсорбційні дослідження продемонстрували, що зі збільшенням вмісту SnO₂ в композиті зростає питома площа поверхні і зменшується розмір пор; причому за умови переважного вмісту стануму (IV) оксиду у зразку розвивається мікропоруватість, а за умови переважного вмісту титану (IV) оксиду – мезопоруватість.
6. Результати демонструють, що для фотокаталітичних застосувань необхідно досліджувати структурно-адсорбційні характеристики та сорбційно-фотокаталітичні властивості композитів із вмістом SnO₂ до 10 %.

4 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, ОТРИМАНИХ ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ МЕТОДОМ

4.1 Результати рентгенофлюоресцентного аналізу

В результаті гідротермального синтезу було одержано серію зразків наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ із різним співвідношенням вмісту титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду. Склад одержаних зразків наведено в таблиці 4.1. Проведений рентгенофлюоресцентний аналіз не виявив наявності стануму (IV) оксиду в зразках, що свідчить про впровадження Sn^{4+} в кристалічну решітку TiO_2 .

Таблиця 4.1 – Склад одержаних гідротермальним методом зразків наноккомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

Зразок	Вміст TiO_2 , %	Вміст SnO_2 , %
ГТ100Ti0Sn	100	0
ГТ99Ti1Sn	99	1
ГТ97Ti3Sn	97	3
ГТ95Ti5Sn	95	5
ГТ90Ti10Sn	90	10

4.2 Результати рентгенофазового аналізу

Дифрактограми одержаних зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ представлено на рисунку 4.1.

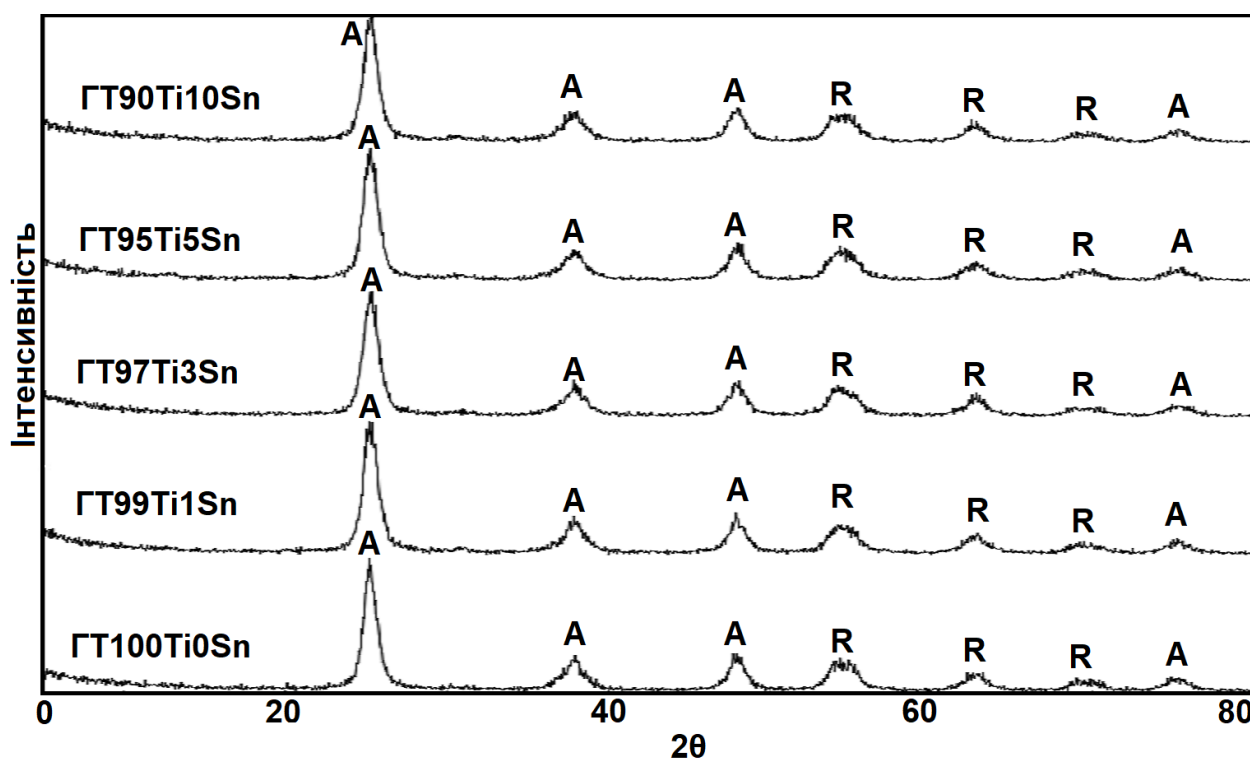


Рисунок 4.1 – Дифрактограми зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$: А – анатаз; R – рутил.

З даних, наведених на рисунку 4.1, можна побачити, що зразок GT100Ti0Sn характеризується піками, що належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,2^\circ$; $37,8^\circ$; $47,9^\circ$; $75,2^\circ$) та рутилу (кути 2θ : $54,2^\circ$; $62,7^\circ$; $69,6^\circ$); зразок GT99Ti1Sn має піки, що також належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,2^\circ$; $37,6^\circ$; $47,9^\circ$; $75,2^\circ$) та рутилу (кути 2θ : $54,3^\circ$; $62,6^\circ$; $69,5^\circ$); аналогічно для зразка GT97Ti3Sn характерні піки, що належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,2^\circ$; $37,9^\circ$; $47,9^\circ$; $75,2^\circ$) та рутилу (кути 2θ : $54,2^\circ$; $62,7^\circ$; $69,6^\circ$); зразок GT95Ti5Sn характеризується піками, що належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,2^\circ$; $37,8^\circ$; $47,9^\circ$; $75,2^\circ$) та рутилу (кути 2θ : $54,3^\circ$; $62,6^\circ$; $69,5^\circ$); на дифрактограмі зразка GT90Ti10Sn можна спостерігати піки, що належать фазі анатазу (кути 2θ : $25,2^\circ$; $37,8^\circ$; $47,9^\circ$; $75,2^\circ$) та рутилу (кути 2θ : $54,3^\circ$; $62,6^\circ$; $69,6^\circ$).

Фазовий склад та розмір кристалітів отриманих зразків нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Фазовий склад та розмір кристалітів зразків

Зразок	Вміст фази анатазу, %	Розмір кристалітів анатазу, нм	Вміст фази рутилу, %	Розмір кристалітів рутилу, нм
ГТ100Ti0Sn	77,2	7,2	22,8	5,0
ГТ99Ti1Sn	78,9	6,6	21,1	5,0
ГТ97Ti3Sn	75,5	6,6	24,5	5,0
ГТ95Ti5Sn	75,3	6,4	24,7	6,7
ГТ90Ti10Sn	75,9	6,7	24,1	7,0

Як видно з даних, представлених на рисунку 4.1 та в таблиці 4.2, методом гідротермального синтезу було одержано наноструктурні композити $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, які складаються з двох фаз: анатазу та рутилу. Рентгенофазовий аналіз не виявив окремої фази каситериту, що свідчить про впровадження йонів Sn^{4+} в кристалічну решітку титану (IV) оксиду з утворенням твердих розчинів, що підтверджується результатами рентгенофлюоресцентного аналізу та літературними даними (2014, Intergrowth and coexistence). Також можна побачити, що зі збільшенням вмісту стануму (IV) оксиду у зразку зростає розмір кристалітів рутильної фази.

4.3 Результати скануючої електронної мікроскопії

Електронні фотографії синтезованих зразків нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено на рисунку 4.2.

З рисунку 4.2 видно, що електронні фотографії усіх одержаних зразків $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ приблизно однакові, і частинки являють собою агрегати та агломерати приблизно однакового розміру.

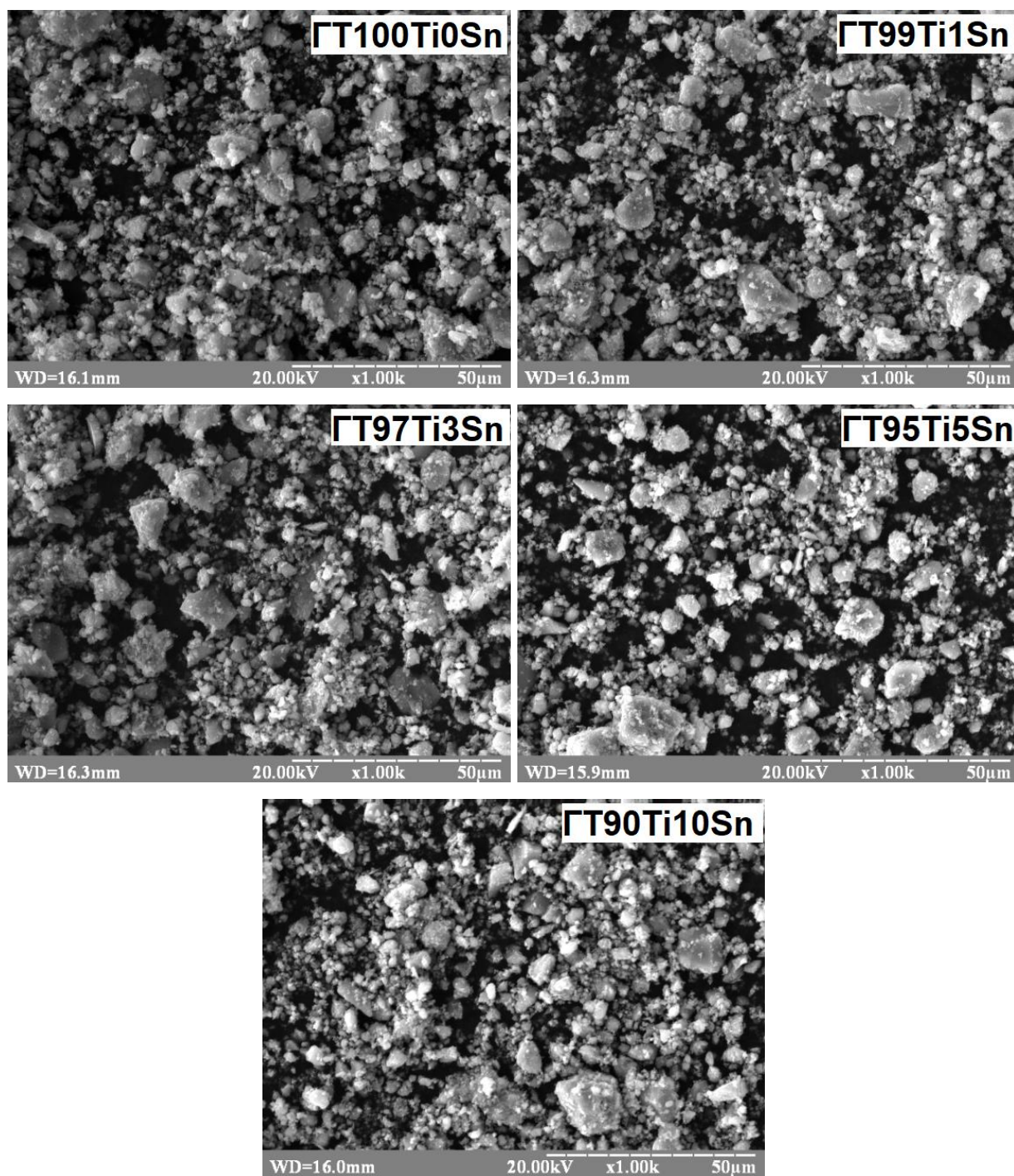


Рисунок 4.2 – Електронні фотографії зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

4.4 Результати інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервоні спектри синтезованих зразків наноконкомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ наведено на рисунку 4.3.

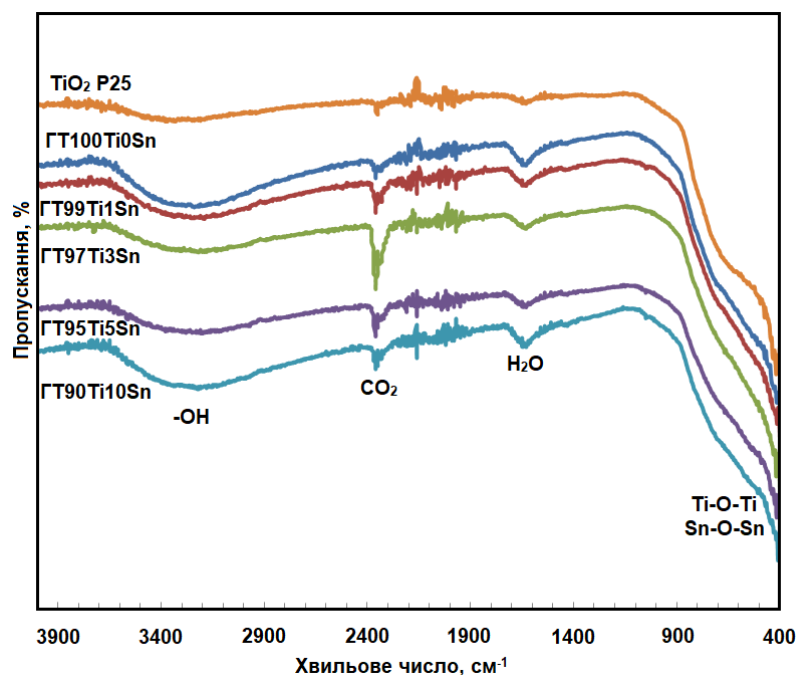


Рисунок 4.3 – Інфрачервоні спектри зразків 1-5 наноконкомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

З рисунку 4.3 можна побачити, що інфрачервоні спектри наноконкомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ характеризуються аналогічними полосами: спостерігається широка інтенсивна полоса поглинання в інтервалі $3800\text{-}2600\text{ см}^{-1}$, яка відповідає області поглинання $\nu(\text{OH})$. Полоса поглинання з максимумом при 2350 см^{-1} відповідає молекулі CO_2 . В області поглинання $\delta(\text{H}_2\text{O})$ спостерігається полоса з максимумом при 1650 см^{-1} . Коливання $\nu(\text{TiO})$ октаедру TiO_6 і валентні коливання Sn-O-Sn проявляються в інфрачервоному спектрі у вигляді широкої дифузної полоси поглинання в області $900\text{-}400\text{ см}^{-1}$ [22,34,54].

Отже, усі інфрачервоні спектри синтезованих зразків наноконкомпозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ майже ідентичні та показують, що одержані зразки мають велику кількість фізично адсорбованої води.

4.5 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик

На рисунку 4.4 представлено ізотерми адсорбції-десорбції азоту і розподілення пор за розміром кожного з отриманих зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

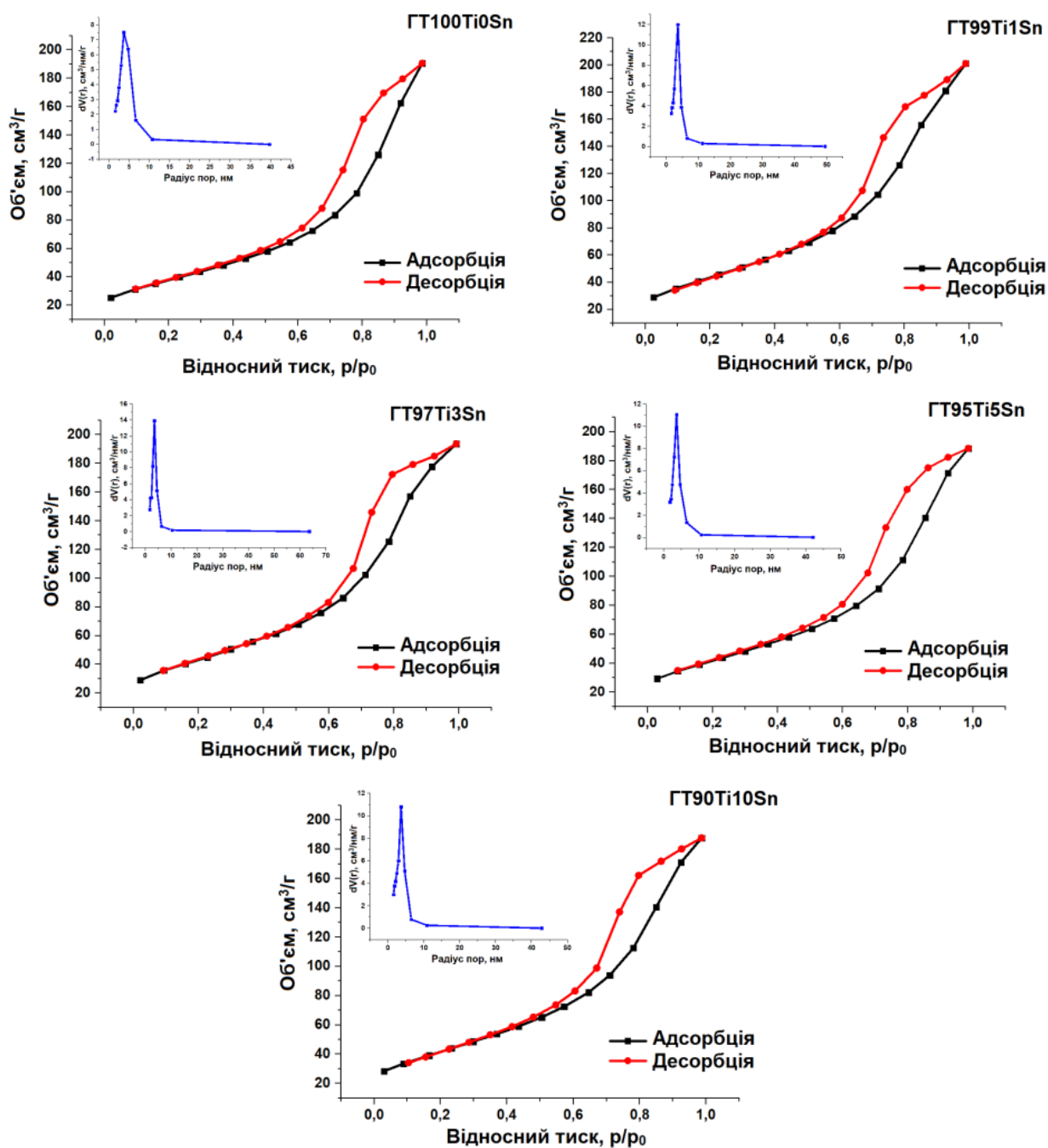


Рисунок 4.4 – Ізотерми адсорбції-десорбції азоту і розподілення пор за розміром кожного з отриманих зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

Наведені ізотерми належать до IV типу, що свідчить, про мезопоруватість одержаних наночастинок композитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$. В таблиці 4.3 наведено структурно-адсорбційні характеристики нанокompозитів.

Таблиця 4.3 – Структурно-адсорбційні характеристики нанокompозитів

Зразок	ГТ100Ti0Sn	ГТ99Ti1Sn	ГТ97Ti3Sn	ГТ95Ti5Sn	ГТ90Ti10Sn
Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	135,7	159,1	156,2	149,8	151,7
Середній діаметр пор, нм	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2
Загальний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,29	0,31	0,29	0,28	0,29
Частка мезопор, %	100	100	100	100	100

Наведені в таблиці дані показують, що структурно-адсорбційні характеристики синтезованих гідротермальним методом нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ є майже ідентичними: усі синтезовані зразки мають однаковий середній розмір пор і приблизно однаковий їхній об'єм. Єдиним виключенням є площа питомої поверхні, яка є більшою для зразків, які містять у складі стануму (IV) оксид. Результати, отримані методом адсорбції-десорбції азоту, добре узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії.

4.6 Визначення ширини забороненої зони

Графічні залежності, що використовувались для розрахунку ширини забороненої зони зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, наведено на рисунку 4.5.

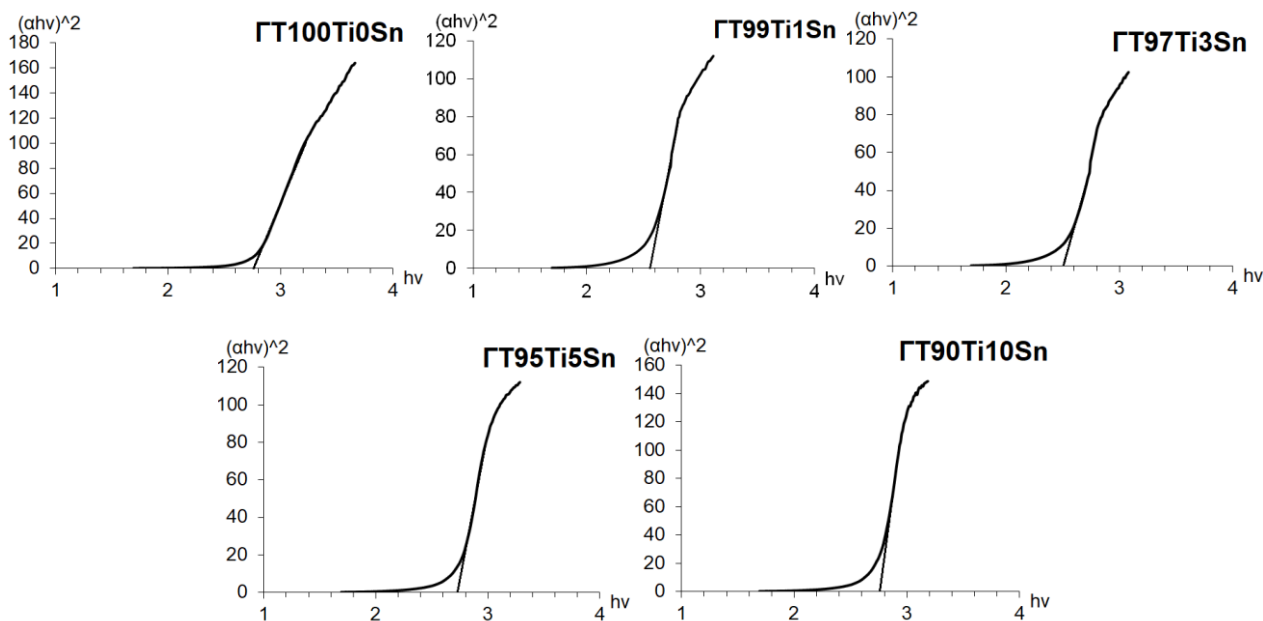


Рисунок 4.5 – Графічні залежності для розрахунку ширини забороненої зони зразків нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

Одержані значення ширини забороненої зони зразків наступні: GT100Ti0Sn – 2,78 eB; GT99Ti1Sn – 2,58 eB; GT97Ti3Sn – 2,52 eB; GT95Ti5Sn – 2,76 eB; GT90Ti10Sn – 2,76 eB.

4.7 Сорбційні та фотокаталітичні властивості

Зміну концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного в залежності від тривалості процесу сорбції для кожного зразка нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено на рисунку 4.6.

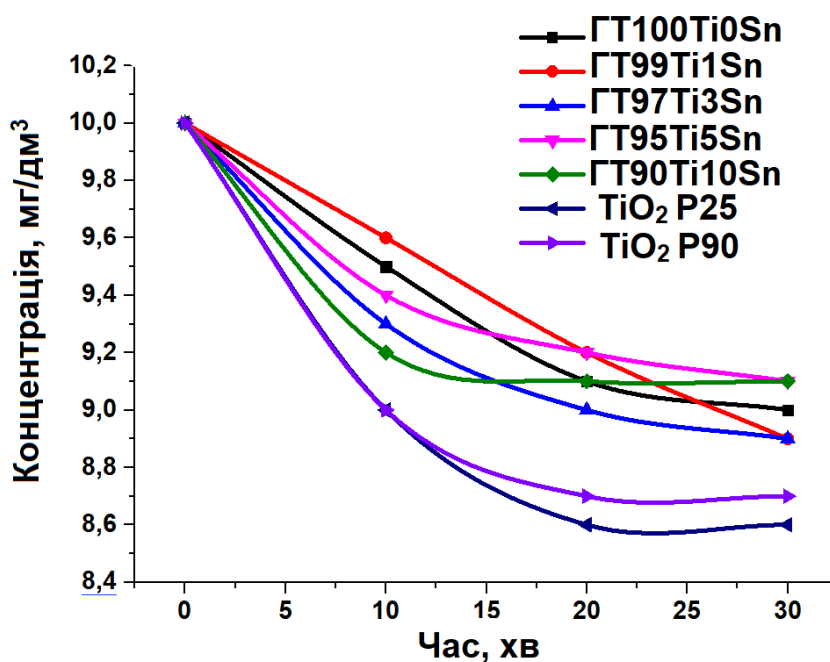


Рисунок 4.6 – Зміна концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного внаслідок процесу сорбції на зразках нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

Виходячи з даних, наведених на рисунку 4.6, видно, що кінетика адсорбції є швидкою, і адсорбційна рівновага досягається вже через 10-20 хв. Усі синтезовані зразки нанокompозитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ мають приблизно однакові сорбційні властивості, які майже не поступаються сорбційним властивостям комерційних зразків титану (IV) оксиду AEROXIDE[®] TiO_2 P25 та AEROXIDE[®] TiO_2 P90.

Зміну концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного в залежності від тривалості процесу фотокаталізу для кожного зразка нанокompозитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду наведено на рисунку 4.7.

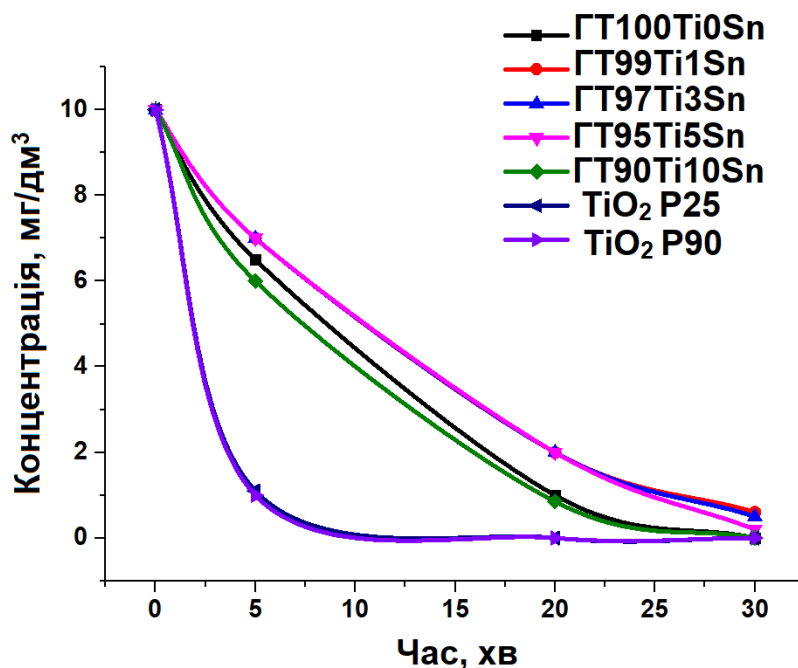


Рисунок 4.7 – Зміна концентрації модельного розчину барвника метиленового блакитного внаслідок процесу фотокаталізу на зразках нанокompatитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

Паралельно з дослідженням фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків нанокompatитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду було проведено дослідження фотокаталітичних властивостей комерційних зразків титану (IV) оксиду – AEROXIDE® TiO_2 P25 та AEROXIDE® TiO_2 P90. Як можна бачити з рисунку 4.7, синтезовані зразки нанокompatитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, як і комерційні зразки титану (IV) оксиду, повністю знебарвлюють модельний розчин барвника за даний проміжок часу, причому найкращими фотокаталітичними властивостями володіють зразки GT100Ti0Sn та GT90Ti10Sn.

Отже, виходячи з даних, наведених на рисунку 4.6 та рисунку 4.7, кращі сорбційні та фотокаталітичні властивості серед синтезованих зразків мають зразки нанокompatитів титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду із вмістом SnO_2 10 %мас.

Висновки до розділу 4

1. Гідротермальним методом синтезу за невисоких температур було одержано ефективні наноструктурні композити титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду з відомим та контрольованим хімічним і фазовим складом, які за своєю фотокаталітичною активністю не поступаються комерційним зразкам AEROXIDE[®] TiO₂ P25 та P90.
2. Продемонстровано, що нанокompозити TiO₂-SnO₂ анатазно-рутильної модифікації мають кращі сорбційні та фотокаталітичні властивості, ніж нанокompозити, що складаються виключно з титану (IV) оксиду. При цьому під час гідротермального синтезу відбувається утворення нанокompозиту TiO₂-SnO₂, який складається з анатазної фази та твердих розчинів рутильного типу, тобто відбувається цілковите впровадження йонів Sn⁴⁺ в кристалічну решітку титану (IV) оксиду.
3. Знайдено, що зі збільшенням вмісту SnO₂ в нанокompозиті збільшується розмір кристалітів рутильної фази.
4. Структурно-адсорбційні дослідження показали, що наявність стануму (IV) оксиду в нанокompозиті сприяє зростанню питомої площі поверхні, порівняно зі зразком, що складається виключно з TiO₂.

ВИСНОВКИ

1. Низькотемпературними та простими в апаратурному оформленні гідролітичним та гідротермальним методами синтезу отримано ефективні наноструктурні композити титану (IV) оксиду та стануму (IV) оксиду з відомим та контрольованим хімічним і фазовим складом, які не поступаються за фотокаталітичною активністю комерційним зразкам AEROXIDE® TiO₂ P25 та P90.
2. Показано, що гідролітичним методом утворення частинок нанокompозиту TiO₂-SnO₂ відбувається шляхом сегрегування стануму (IV) оксиду всередині частинок титану (IV) оксиду, а гідротермальним методом відбувається утворення нанокompозиту TiO₂-SnO₂, який складається з анатазної фази та твердих розчинів рутильного типу, тобто відбувається цілковите впровадження йонів Sn⁴⁺ в кристалічну решітку титану (IV) оксиду.
3. Визначено, що нанокompозити TiO₂-SnO₂ анатазно-рутильної модифікації мають кращі сорбційні та фотокаталітичні властивості, ніж нанокompозити, що складаються виключно з титану (IV) оксиду.
4. Структурно-адсорбційні дослідження продемонстрували, що наявність стануму (IV) оксиду в нанокompозиті сприяє зростанню питомої площі поверхні, порівняно з нанокompозитами, що складаються виключно з TiO₂.
5. Показано, що на сорбційно-фотокаталітичні властивості композитів впливає величезна кількість факторів (фазовий склад, питома площа поверхні, поруватість, співвідношення розміру пор і розміру молекули політанту тощо) причому неоднозначно.
6. Результати демонструють, що для фотокаталітичних застосувань необхідно досліджувати структурно-адсорбційні характеристики та сорбційно-фотокаталітичні властивості нанокompозитів TiO₂-SnO₂, синтезованих таким чином, щоб фаза стануму (IV) оксиду знаходилась на поверхні фази титану (IV) оксиду анатазно-рутильної модифікації.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Донцова Т. А. Характеризация и фотоактивность оксида титана (IV), полученного из различных прекурсоров / Т. А. Донцова, И. Н. Иваненко, И. М. Астрелин // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, № 1. – С. 85–96. – Бібліогр.: с. 95–96. – ISSN 2079-1704.
2. Turki A. Design of TiO₂ nanomaterials for the photodegradation of formic acid – Adsorption isotherms and kinetics study [Text] / A. Turki, C. Guillard, F. Dappozze, G. Berhault, Z. Ksibi, H. Kochkar // Journal Photochem. Photobiol. A Chem. – 2014. – Vol. 279. – P. 8–16.
3. Mutuma B. K. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties [Text] / B. K. Mutuma, G. N. Shao, W. Duck, H. Taik // J. Colloid Interface Sci. – 2015. – Vol. 442. – P. 1–7.
4. Akurati K. K. One-step flame synthesis of SnO₂/TiO₂ composite nanoparticles for photocatalytic applications [Text] / K. K. Akurati, A. Vital, R. Hany, B. Bommer, T. Graule, M. Winterer // Int. J. Photoenergy. – 2005. – Vol. 7. – P. 153–161.
5. Huang M. Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO₂-doped TiO₂ photocatalysts [Text] / M. Huang, S. Yu, B. Li, L. Dong, F. Zhang, M. Fan, L. Wang, J. Yu, C. Deng // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40. – P. 13305–13312.
6. Структурна неорганічна хімія : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» [Текст] / Т. А. Донцова, С. В. Нагірняк, О. І. Янушевська // Електронне видання. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 225 с.
7. Донцова Т. А. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO₂ / Т. А. Донцова, І. В. Бредихін // Наукові вісті НТУУ «КПІ». Проблеми хімії та хімічної технології. – К.: НТУУ «КПІ», ВПІ ВПК «Політехніка», 2013. – № 3. – С.

- 114–118. – Бібліогр.: с. 117–118.
8. Diebold U. The surface science of titanium dioxide [Text] / U. Diebold // Surf. Sci. Rep. – 2003. – Vol. 48, № 5–8. – P. 53–229.
 9. Мала гірнича енциклопедія [Текст]: довідн.: У 3 т. / В. С. Білецький, І. М. Попович, В. І. Бондаренко, А. Ю. Дриженко та ін.; За заг. ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2013 р. – Т. 3. – 644 с. – ISBN 978-966-317-156-2.
 10. Li J.-G. Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties [Text] / J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun // J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 111, № 13. – P. 4969–4976.
 11. Huang M. Intergrowth and coexistence effects of TiO_2 – SnO_2 nanocomposite with excellent photocatalytic activity [Text] / M. Huang, J. Yu, B. Li, C. Deng, L. Wang, W. Wu, L. Dong, F. Zhang, M. Fan // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 629. – P. 55–61.
 12. Mozia. S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review [Text] / S. Mozia // Sep. Purif. Technol. – 2010. – Vol. 73, № 2. – P. 71–91.
 13. Физико-химические методы очистки воды [Текст]: учеб. / И. М. Астрелин, Е. Герасимов, А. Гироль, Н. Гироль и др.; Под общ. ред. И. М. Астрелина и Х. Ратнавиры. – К.: ООО НПП «Ника-Центр», 2015 г. – 616 с. – ISBN 978-82-999978-0-2.
 14. Majrik K. Enhanced activity of sol-gel prepared SnO_x – TiO_2 in photocatalytic methanol reforming [Text] / K. Majrik, E. Talas, Z. Paszti, I. Sajo, J. Mihaly, L. Korecz, E. Drotar, A. Tompos // Appl. Catal. A Gen. – 2013. – Vol. 466. – P. 169–178.
 15. Артемьев Ю. М. Введение в гетерогенный фотокатализ [Текст]: учеб. пособие / Ю. М. Артемьев, В. К. Рябчук. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1999. – 304 с. – ISBN 5-288-01745-X.
 16. Das S. SnO_2 : A comprehensive review on structures and gas sensors [Text] /

- S. Das, V. Jayaraman // Prog. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 66. – P. 112–255.
17. Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [Text] / O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller // Prog. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 32, № 1–2. – P. 33–177.
 18. Byranvand M. M. A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods [Text] / M. M. Byranvand, A. N. Kharat, L. Fatholahi, Z. M. Beiranvand // J. Nanostructures. – 2013. – Vol. 3. – P. 1–9.
 19. Farbod M. An investigation of super-hydrophilic properties of TiO₂/SnO₂ nanocomposite thin films [Text] / M. Farbod, S. Rezaian // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 1954–1958.
 20. Nasirian S. Polyaniline assisted by TiO₂:SnO₂ nanoparticles as a hydrogen gas sensor at environmental conditions [Text] / S. Nasirian, H. M. Moghaddam // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 328. – P. 395–404.
 21. Rangel-Vázquez I. Synthesis and characterization of Sn doped TiO₂ photocatalysts : Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / I. Rangel-Vázquez, G. Del Angel, V. Bertin, F. Gonzalez, A. Vazquez-Zavala, A. Arietta, J. M. Padilla, A. Barrera, E. Ramos-Ramirez // J. Alloys Compd. – 2015. – P. 1–6.
 22. Wu Y. C. Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxide precursors [Text] / Y. C. Wu, W. Hamd, E. Thune, A. Boule, C. Rochas, R. Guinebretière // J. Non. Cryst. Solids – 2009. – Vol. 355, № 16–17. – P. 951–959.
 23. Ivanenko I. N. Low-temperature synthesis, structure-sorption characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures [Text] / I. N. Ivanenko, T. A. Dontsova, I. M. Astrelin, V. V. Trots // J. Water Chem. Technol – 2016. – Vol. 38, № 1. – P. 14–20.
 24. Yuan H. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanometer SnO₂ [Text] / H. Yuan, J. Xu // Int. J. Chem. Eng. Appl. – 2010. – Vol. 1, № 3. – P. 241–246.
 25. Hirano M. Hydrothermal synthesis and properties of solid solutions and

- composite nanoparticles in the TiO_2 - SnO_2 system [Text] / M. Hirano, H. Dozono, T. Kono // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – Vol. 46, № 9. – P. 1384–1390.
26. Hou L. R. Interfacial hydrothermal synthesis of SnO_2 nanorods towards photocatalytic degradation of methyl orange [Text] / L. R. Hou, L. Lian, L. Zhou, L. H. Zhang, C. Z. Yuan // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – Vol. 60. – P. 1–4.
27. Мізілевська М. Г. Гідротермальний синтез нанодисперсного діоксиду титану (огляд) / М. Г. Мізілевська, В. О. Коцюбинський, О. Х. Тадеуш, В. М. Сачко, О. Ю. Оренчук // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2016. – Т. 17, № 1. – С. 98–107. – Бібліогр.: с. 105–106.
28. Liang J. A graphene- SnO_2 - TiO_2 ternary nanocomposite electrode as a high stability lithium-ion anode material [Text] / J. Liang, J. Wang, M. Zhou, Y. Li, X. Wang, K. Yu // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 673. – P. 144–148.
29. Sha W. Chemical Development of cataluminescence sensor system for benzene and toluene determination [Text] / W. Sha, S. Ni, C. Zheng // *Sensors Actuators B. Chem.* – 2015. – Vol. 209. – P. 297–305.
30. Cheng L. Synthesis and enhanced acetone sensing properties of 3D porous flower-like SnO_2 nanostructures [Text] / L. Cheng, S. Y. Ma, T. T. Wang, J. Luo // *Mater. Lett.* – 2015. – Vol. 143. – P. 84–87.
31. Wang X. Enhanced gas sensing property of SnO_2 nanoparticles by constructing the SnO_2 – TiO_2 nanobelt heterostructure [Text] / X. Wang, Y. Sang, D. Wang, S. Ji, H. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 639. – P. 571–576.
32. Zhang H. Synthesis of SnO_2 flower-like architectures by varying the hydrothermal reaction time [Text] / H. Zhang, W. Zeng, Y. Li, B. Miao, W. Chen // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2014. – P. 1–6.
33. Saif M. Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO_2 for solar treatment of industrial wastewater [Text] / M. Saif, S. M. K. Aboul-Fotouh, S. A. El-Molla, I. M. M. Ibrahim, L. F. M. Ismail // *J. Nanoparticle Res.* – 2012. – Vol. 14. – P. 101–111.
34. Bhattacharjee A. A novel approach for the synthesis of SnO_2 nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic

- compounds [Text] / A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, T. Sinha // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2015. – Vol. 136. – P. 751–760.
35. Zhang L. Large Scaled Synthesis of Heterostructured Electrospun $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Nanofibers with an Enhanced Photocatalytic Activity [Text] / L. Zhang, W. Yu, C. Han, J. Guo, Q. Zhang, H. Xie // J. Electrochem. Soc. – 2017. – Vol. 164, № 9. – P. 651–656.
36. Gong J. Characteristics of SnO_2 nanofiber/ TiO_2 nanoparticle composite for dye-sensitized solar cells [Text] / J. Gong, H. Qiao, S. Sigdel, H. Elbohy, N. Adhikari, Z. Zhou, K. Sumathy, Q. Wei, Q. Qiao // AIP Adv. – 2015. – Vol. 5.
37. Ben W. Effect of hydrolysis ratio on structural, optical and electrical properties of SnO_2 nanoparticles synthesized by polyol method [Text] / W. Ben, M. Mbarki, R. Bargougui, S. Ammar // Opt. Mater. (Amst). – 2016. – Vol. 58. – P. 142–150.
38. Kusior A. Sensitization of gas sensing properties in $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanocomposites [Text] / A. Kusior, M. Radecka, M. Rekas, M. Lubecka, K. Zakrzewska, A. Reszka, B.J. Kowalski // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 47. – P. 1073–1076.
39. Zakrzewska K. TiO_2 -Based Nanomaterials for Gas Sensing – Influence of Anatase and Rutile Contributions [Text] / K. Zakrzewska, M. Radecka // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – P. 1–8.
40. Marzec A. Preparation of nanocrystalline composite $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ powders using sol-gel method combined with hydrothermal treatment [Text] / A. Marzec, P. Zbigniew // Process. Appl. Ceram. – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 249–256.
41. Elango G. Efficacy of SnO_2 nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye [Text] / G. Elango, S. M. Roopan // J. Photochem. Photobiol., B Biol. – 2016. – Vol. 155. – P. 34–38.
42. Кипер Р. А. Свойства веществ [Текст] : справочник по химии / Р. А. Кипер. – Хабаровск, 2013. – 1016 с. – ISBN 978-5-905463-10-5.
43. PubChem [Электронный ресурс] / Электронна база даних. Режим доступу: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, вільний. – Загол. з екрана. – Мова англ.

44. Methylene blue [Електронний ресурс] / Вільна енциклопедія. Режим доступу: https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue, вільний. – Загол. з екрана. – Мова англ.
45. EVONIK. Power to create [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://corporate.evonik.com/en>, вільний. – Загол. з екрана. – Мова англ.
46. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки [Текст]: учеб. пособие / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 519 с.
47. Лабораторная техника органической химии [Текст]: практ. рук-во. / В. Героут, М. Гудлицкий, Б. Кейл, И. Эрнест и др.; Под общ. ред. Б. Кейла. – М.: Мир, 1966 г. – 752 с.
48. Distillation [Електронний ресурс] / Вільна енциклопедія. Режим доступу: <https://en.wikipedia.org/wiki/Distillation>, вільний. – Загол. з екрана. – Мова англ.
49. Кутузова А. С. Характеризація та фотокаталітичні властивості титану оксиду, отриманого гідролітичним способом / А. С. Кутузова, Т. А. Донцова // Молодий вчений. – 2016. – Т. 40, № 12.1. – С. 1–4. – Бібліогр.: с. 3–4. – ISSN 2313-2167.
50. Kutuzova A. Synthesis, Characterization and Properties of Titanium Dioxide Obtained by Hydrolytic Method [Text] / A. Kutuzova, T. Dontsova // Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties – 2017. – P. 286–290.
51. Kutuzova A. Characterization and properties of $\text{TiO}_2\text{--SnO}_2$ nanocomposites, obtained by hydrolysis method [Text] / A. S. Kutuzova, T. A. Dontsova // Appl. Nanosci. – 2018.
52. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции [Текст]: учеб. пособие / П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев. – М.: Можайский полиграфический комбинат оформление, 2011 г. – 152 с. – ISBN 978-5-8493-0222-5.
53. Dontsova T. Regularities of cation sorption from water by an activated carbon-

based nanocomposite [Text] / T. A. Dontsova, I. M. Astrelin, J. N. Fedenko, // Water and Ecology. – 2015. – Vol. 3. – P. 29–38.

54. Кострикин А. В. ИК-спектр гидратированного диоксида титана / А. В. Кострикин, Р. В. Кузнецова, О. В. Косенкова, А. Н. Меркулова, И. В. Линько // Вопросы современной науки и практики. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 181–186. – Бібліогр.: с. 185–186.

ДОДАТОК
КОПІ ПУБЛІКАЦІЙ